



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

**CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA
MICRO-RAMAN Y MICRO-FOTOLUMINISCENCIA DE
SEMICONDUCTORES EN FORMA DE CAPA DELGADA PARA
OPTOELECTRÓNICA**

Autor: Pablo Barrocal Fiz

Tutores: Oscar Martínez Sacristán, Iván Santos Tejido

Año 2023

Índice

1. Resumen / Abstract	1
2. Introducción	2
2.1. Motivacion	2
2.2. Objetivos	5
3. Crecimiento en forma de capa delgada	5
3.1. Técnicas de crecimiento	6
3.1.1. Crecimiento epitaxial	6
3.1.2. Otras técnicas de crecimiento de películas delgadas	10
3.2. Muestras analizadas en este trabajo	12
3.2.1. Películas de InGaP crecidas sobre GaAs mediante MOCVD	12
3.2.2. Películas de GaAs crecidas sobre Si mediante MBE y MOCVD por crecimiento lateral "conformal"	13
3.2.3. Películas de TiZnVO crecidas mediante sol-gel	14
4. Espectroscopía Raman / Fotoluminiscencia	15
4.1. Espectroscopía Raman	15
4.1.1. Introducción	15
4.1.2. Teoría semiclásica	16
4.1.3. Dispersión Raman de primer orden	18
4.1.4. Interpretación de los Espectros	19
4.1.5. Estructuras cristalinas y relaciones de dispersión de los compuestos estudiados	19
4.2. Fotoluminiscencia (PL)	23
4.2.1. Introducción	23
4.2.2. Mecanismos contribuyentes a la PL	24
4.2.3. Interpretación de los espectros	25
4.2.4. Bandas de energía de los compuestos estudiados	26
4.3. Equipo Experimental	27
4.3.1. Caracterización 2D en Superficies (Mapeo)	30
5. Resultados	31
5.1. Películas de InGaP crecidas sobre GaAs mediante MOCVD	31
5.2. Películas de GaAs crecidas sobre Si mediante MBE y MOCVD	34
5.3. Películas de TiZnVO crecidas mediante sol-gel	37
6. Conclusiones	41

1. Resumen / Abstract

En este trabajo de fin de grado se ha realizado una caracterización bidimensional mediante mapeo micro-Raman y micro-PL de capas delgadas semiconductoras. Se han revisado los fundamentos de diferentes técnicas de deposición epitaxial como son MBE, MOCVD así como otras técnicas de crecimiento de películas delgadas como sol-gel. También se han revisado los fundamentos físicos de las técnicas micro-Raman y micro-Fotoluminiscencia (micro-PL), los parámetros que se pueden estudiar con ellas y los aspectos técnicos a tener en cuenta en las medidas. Finalmente se ha analizado el mapeo Raman y de PL de tres muestras semiconductoras depositadas en forma de capa delgada: InGaP crecido sobre GaAs mediante MOCVD, GaAs sobre Si mediante crecimiento lateral con MBE y MOCVD y TiZnVO mediante sol-gel.

In this final degree project a two-dimensional characterization has been carried out through micro-Raman and micro-PL mapping of semiconductor thin layers. The basis of different epitaxial deposition techniques have been reviewed such as MBE, MOCVD and sol-gel. The quality of the samples from each technique, the production cost and the type of substrate have been compared. The physical foundations of the micro-Raman and micro-PL techniques, the parameters that can be studied with them and the technical aspects to take into account in the measurements have also been reviewed. Finally, the Raman mapping and PL spectra of three different thin film semiconductors have been analyzed: InGaP grown on GaAs using MOCVD, GaAs on Si via conformal growth with MBE and TiZnVO using sol-gel.

2. Introducción

2.1. Motivación

La optoelectrónica es una disciplina que surge de la electrónica y cuya diferencia radica en la utilización de fotones en lugar de electrones, permitiendo generar, transportar y manipular datos a velocidades muy altas. Es una disciplina centrada en el estudio y aplicación de dispositivos electrónicos que interactúan con la luz, sistemas en los que los electrones y los fotones coexisten (Kasap, 2003). Estos dispositivos pueden operar tanto como transductores eléctrico-ópticos como óptico-eléctricos. Las principales aplicaciones de la optoelectrónica se centran en el campo de las comunicaciones, incluyendo comunicaciones de fibra óptica y sistemas láser. También se extiende a aplicaciones de la vida cotidiana incluyendo los campos de la informática, la comunicación, la iluminación, la generación de energía eléctrica y los sistemas de la información óptica, la educación y el comercio, por lo que es un campo muy extenso y de alto interés tecnológico. Dentro de la gran diversidad de dispositivos optoelectrónicos existentes tres ejemplos destacables son los diodos emisores de luz (LED), los sensores optoelectrónicos y las células fotovoltaicas.

El LED es un dispositivo semiconductor que se basa en el fenómeno de electroluminiscencia. Su funcionamiento se basa en la emisión de luz incoherente cuando se polariza de forma directa la unión PN por la que circula una corriente eléctrica (Nakamura, 1997). Las principales ventajas de estos dispositivos son su bajo consumo, su duración de funcionamiento, lo que ha incrementado mucho la vida media de los dispositivos electrónicos, su bajo coste y la posibilidad de su miniaturización para su integración en microelectrónica .

Los sensores optoelectrónicos son dispositivos basados en la interacción entre los fotones de una radiación óptica y un material semiconductor. Dicha interacción produce un incremento de los portadores de carga, modificando la resistencia del dispositivo, efecto que es medible (Decoster y Harari, 2013). Estos aparatos presentan la gran ventaja de poder detectar o contar objetos sin contacto, siendo muy útiles en aplicaciones o estudios donde la muestra a analizar sea de alto valor, tanto económico como cultural, y sean imprescindibles medidas no invasivas. También permite medir distancias en lugares poco accesibles físicamente o conformar redes de sensores para el control de parámetros en grandes superficies.

Por último las células fotovoltaicas son dispositivos optoelectrónicos basados en una unión p-n que permite transformar la energía lumínica (fotones) en energía eléctrica (flujo de electrones libres) mediante generación de portadores por incidencia de fotones, generando así energía solar fotovoltaica. Los avances en el campo de la física de semiconductores han llevado, por ejemplo, a la creación de células solares multiunión, con una conversión de energía mucho más eficiente que las de una sola unión p-n (Baiju y Yarema, 2022). Estas consisten en múltiples uniones p-n sucesivas de semiconductores con distintos gap, lo cual permite aumentar el rango de longitudes de onda que la célula puede absorber, dando lugar una mayor eficiencia de conversión radiación - energía

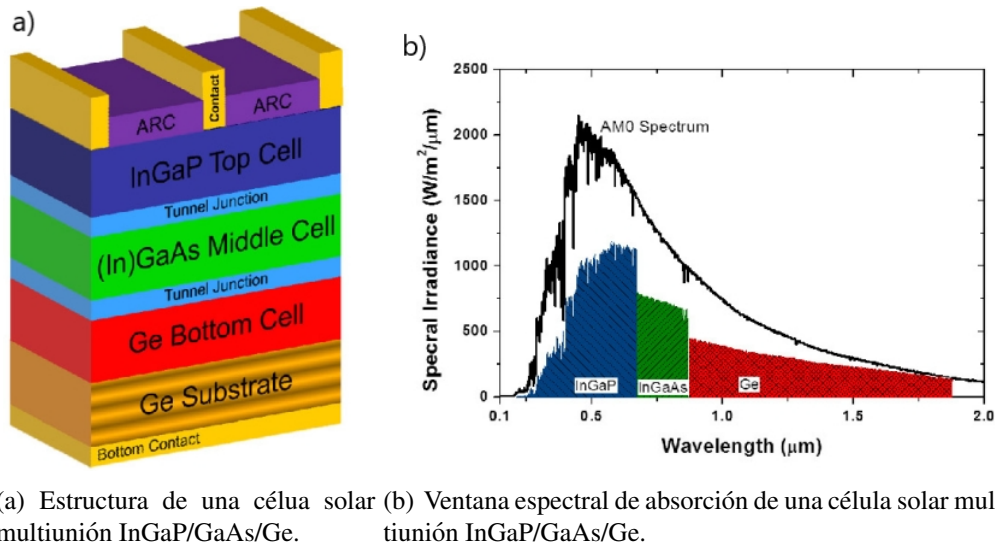


Figura 1: Célula solar multiunión InGaP/GaAs/Ge (Soresi y cols, 2023).

eléctrica. Por ejemplo, en la heterounión InGaP/GaAs el InGaP presenta un gap de 1.6 eV (lo cual equivale a una longitud de onda en torno a los 775 nm) mientras que el gap del GaAs de 1.42 eV (absorbe longitudes de onda de 870 nm). Así, las células unión del InGaP sobre GaAs permite absorber en todo el rango del rojo y en el infrarrojo cercano. Típicamente, las células fotovoltaicas multiunión de InGaP sobre GaAs se hacen crecer sobre sustrato de Ge el cual tiene un gap de 0.67 eV, ($\lambda = 1851$ nm) que se encuentra en el infrarrojo medio. La utilización de multiuniones de tres semiconductores como es el caso de InGaP/GaAs/Ge permite abrir enormemente la ventana de absorción, cubriendo en este caso desde el rojo-naranja hasta el infrarrojo medio, figura 1.

Un mismo semiconductor se puede utilizar en forma volumétrica, de capa delgada o en otras. El crecimiento de semiconductores con geometría de capa delgada es un procedimiento muy utilizado en la síntesis de semiconductores que abarca gran cantidad de técnicas. Estas van desde procesos técnicamente sencillos como las síntesis basadas en disoluciones sol-gel a procedimientos muchos más complejos y precisos para materiales que requieren de alta calidad cristalina, como son la epitaxia metal-orgánica en fase vapor (MOCVD) o la epitaxia por haces moleculares (MBE). La utilización de capas delgadas presenta numerosas ventajas como su bajo coste, su bajo consumo de potencia, el aumento de transparencia para un mismo compuesto al depositarlo en forma de capa delgada y en algunos casos, su flexibilidad (Seshan, 2012). Su bajo coste se debe a los métodos de producción utilizados y a la menor cantidad de material requerido debido a su bajo espesor. Por otro lado, el bajo consumo de potencia presenta una gran ventaja en la tecnología de gran eficiencia energética, tan demandada en la actualidad. La flexibilidad de algunas las capas delgadas facilita su transporte y las confieren mayor tenacidad, evitando fracturas. Por último el aumento de transparencia en el rango del visible, disminuye en gran medida el daño por absorción de la

radiación, minimizando la pérdida de rendimiento a lo largo del tiempo en las células fotovoltaicas.

Otro aspecto de alto interés tecnológico a remarcar, a parte de las capas delgadas, es que en este trabajo se han analizado semiconductores monocomponentes como el Si, binarios como el GaAs, ternarios como el InGaP y cuaternarios como el TiZnVO. Los semiconductores ternarios y cuaternarios dan lugar a un abanico más amplio de propiedades ópticas y eléctricas respecto a los binarios y monocomponentes, abriendo nuevas posibilidades para el rendimiento y la funcionalidad de los dispositivos. Los semiconductores ternarios pueden ser diseñados para tener un gap directo, lo cual los hace emisores de alta eficiencia aplicables a LEDs y diodos laser (LDs), mientras que los semiconductores cuaternarios son los que ofrecen un rango mayor en la modificación de sus propiedades ópticas y eléctricas (Saber, Mezni, Alrooqi, y Altalhi, 2020). Estos compuestos podrían conducir al desarrollo de semiconductores con interesantes propiedades magnéticas como el ZnCdO o chips ultra rápidos que permitan a los ordenadores procesar información a velocidades sin precedentes, entre otras aplicaciones. Sin embargo su comercialización presenta grandes retos de producción tecnológica. El principal obstáculo es su complejidad en el proceso de fabricación, debido a que en estos materiales al aumentar el número de elementos del que están formados requieren de técnicas de producción sofisticadas, elevando los costes de producción. Además, la presencia de tres o cuatro elementos con tamaños de átomo distintos y que presentan diferentes estructuras de cristalización da lugar a una mayor densidad de defectos, por lo que hay que desarrollar nuevas técnicas de síntesis que sean capaz de minizarlos en la medida de lo posible.

Como hemos argumentado en este capítulo, la optoelectrónica tiene gran interés tecnológico en la actualidad por sus gran cantidad de aplicaciones distintas. Para el desarrollo de esta industria se requiere constantemente de grandes esfuerzos en investigación para obtener nuevos semiconductores que den lugar a nuevas aplicaciones, o nuevas técnicas de síntesis para los ya conocidos, que permitan resolver problemas en la fabricación de las muestras. Para ello es necesario poder caracterizar estos semiconductores y dentro de las posibles técnicas de caracterización el mapeo micro-Raman y micro-Fotoluminiscencia (micro-PL) es una opción muy adecuada (Ropret, Mili-ani, Centeno, Tavzes, y Rosi, 2010). Las técnicas micro-Raman y micro-PL son interesantes por la cantidad de información de las propiedades optoelectrónicas y de la estructura de los materiales que se puede obtener con ellas, además de ser técnicas ágiles y no destructivas. Además, para el buen rendimiento de las películas delgadas es necesario que estas sean lo más homogéneas posibles, para que sus propiedades optoelectrónicas sean uniformes a lo largo de toda su superficie. Para el análisis de la homogeneidad de las propiedades optoelectrónicas es necesario utilizar técnicas de caracterización que permitan analizar y comparar medidas en diferentes puntos de la muestra. Ante esta necesidad de caracterización óptica de superficies la técnica de mapeo mediante micro-Raman y micro-PL se adecua correctamente a las necesidades requeridas. Esta configuración consiste en la toma de espectros en un área seleccionada mediante el software de análisis, que permite determinar la extensión de la zona y cuántas medidas en cada dirección del espacio (x e y) se quieren tomar. El desarrollo de esta técnica ha sido posible gracias a los avances tecnológicos que ha permitido automatizar y agilizar las medidas (Eaton-Magaña y cols., 2021). La gran revolución que presen-

tan estas técnicas es que permiten obtener un gran volumen de información en tiempos de medida razonables, permitiendo obtener información de los puntos contiguos y estudiar así los cambios progresivos de las propiedades ópticas a lo largo de la superficie del material.

2.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es la caracterización 2D de capas delgadas de semiconductores mediante técnicas de mapeo micro-Raman y micro-PL. Para ello se ha profundizado en el conocimiento sobre tres métodos de fabricación de capas delgadas como son el MOCVD, el MBE y el método sol-gel. Se han estudiado los fundamentos de cada una de ellas y se han comparado las tres técnicas entre sí. También se ha comprendido el fundamento físico de las técnicas de caracterización espectroscópicas micro-Raman y micro-PL. Se han estudiado los mecanismos físicos involucrados, qué aspectos de los semiconductores permiten estudiar y qué aspectos hay que tener en cuenta en la toma de medidas con estas técnicas. Finalmente se han utilizado las dos técnicas espectroscópicas para analizar tres semiconductores de película delgada distintos, lo que ha permitido conocer la potencialidad de las técnicas de mapeo en el estudio de semiconductores.

3. Crecimiento en forma de capa delgada

Se entiende por capa delgada una lámina de material con un espesor comprendido en el rango de fracciones de nanómetro hasta varios micrómetros. Su creciente utilización en la industria en los últimos años se explica por su menor coste en material, energía y manipulación.

Dentro de los diversos métodos de crecimiento en forma de capa delgada existen diversos métodos de producción de gran calidad (alta cristalinidad) como son MBE o MOCVD y otras técnicas mucho más económicas pero que producen capas con mayor densidad de defectos por cm^2 , como las técnicas sol-gel. En la figura 2 se muestra una comparativa entre estas tres técnicas de deposición de capa delgada.

	sol-gel	MBE	MOCVD
sustrato/germen	metales, plásticos y cerámicas	monocristalino	compuestos orgánicos y metalorgánicos
calidad	baja	muy alta	alta
coste	€	€€€	€€€

Figura 2: Tabla comparativa de las técnicas de crecimiento epitaxial: sol-gel, MBE y MOCVD

En las técnicas de alta calidad la capa depositada sigue el patrón del sustrato, como se muestra en la figura 3. Esto tiene gran impacto en la calidad de la capa depositada porque grandes diferencias entre los tamaños atómicos del sustrato y de la capa, o entre sus parámetros de red pueden producir

gran cantidad de defectos en la capa. También hay que tener en cuenta el coeficiente de dilatación térmica porque aunque dos redes cristalinas ajusten de forma correcta, si sus coeficientes de dilatación térmica presentan una gran diferencia estas se deformarán ante pequeños cambios de temperatura. Para evitar los defectos propagados por la interfaz capa-sustrato se suelen crecer capas en sustrato con el parámetro de red lo más parecido posible, o en su defecto usar técnicas como el crecimiento lateral de nuestras capas semiconductoras de GaAs-Si en las que se ha crecido primero un germe de GaAs sobre Si antes de depositar la capa de GaAs para evitar distorsiones entre las redes cristalinas.

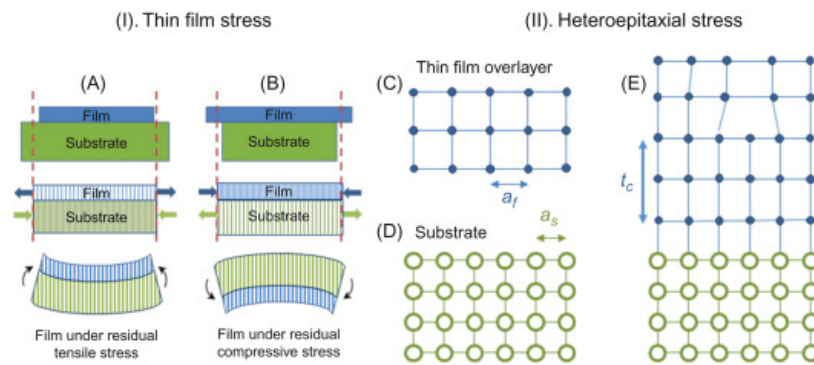


Figura 3: Influencia del sustrato en la estructura cristalina de la película depositada (Barbier, 2018).

3.1. Técnicas de crecimiento

3.1.1. Crecimiento epitaxial

Para el buen rendimiento de los dispositivos y la homogeneidad de sus propiedades a lo largo de toda su superficie es necesario utilizar técnicas de deposición de alta calidad. Dos de este tipo de técnicas, muy utilizadas en la síntesis de semiconductores, son la epitaxia de haces moleculares (MBE) y la epitaxia a partir de compuestos metal orgánicos en fase vapor (MOCVD). Ambas técnicas se realizan en condiciones de ultra alto vacío y con el sustrato limpio mediante chorros de gases inertes para asegurar la alta calidad en la deposición.

Epitaxia de Haces Moleculares (MBE, por sus siglas en inglés)

La deposición epitaxial por haces moleculares (MBE) consiste en un refinamiento de las clásicas técnicas de evaporación en vacío, en las que haces moleculares y atómicos creados por evaporación térmica inciden en un sustrato calentado en condiciones de ultra alto vacío (UHV)(Joyce, 1985). El dispositivo experimental está compuesto por células Knudsen con obturadores, varias cámaras, un anclaje equipado con un motor rotatorio donde se fija el sustrato, una válvula de vacío, un microprocesador de control y distintos dispositivos de análisis como un equipo de difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED, por sus siglas en inglés), que permite controlar la estructura

y composición de la muestra in situ, figura 4. En las células Knudsen se evaporan térmicamente los elementos para poder formar los haces moleculares. A la salida de estas células se encuentran unos obturadores que permiten controlar el flujo de moléculas en los haces. Las cámaras que contiene el equipo se diferencian en tres tipos distintos según la función que cumplan: de crecimiento, de bloqueo y de transferencia. La cámara de crecimiento, compuesta de acero inoxidable en ultra alto vacío, está provista de grandes paneles de enfriamiento por nitrógeno líquido para evitar sobrecalentamientos y es donde se encuentra el anclaje con el sustrato donde tiene lugar la deposición de la capa semiconductor. La cámara de bloqueo permite introducir y extraer las muestras dentro del sistema, manteniendo el vacío en el resto de las cámaras. Finalmente la cámara de transferencia permite transferir las muestras a través del sistema de bloqueo de carga entre la cámara de crecimiento y la cámara de bloqueo, sirviendo para la preparación y almacenamiento de muestras. El equipo dispone de válvulas de vacío porque las condiciones de ultra alto vacío son cruciales si se quieren conseguir capas con altas capacidades ópticas y eléctricas. Un solo microprocesador puede ser utilizado para controlar todas las celdas Knudsen y todos los obturadores, para conseguir cualquier secuencia de crecimiento requeridos. Los flujos normalmente se monitorizan mediante un medidor de iones, que permite reajustar la calibración del flujo de los haces si fuese necesario. Otros dispositivos complementarios de análisis típicos son un espectrómetro de masas cuadrupolar para análisis de gases residuales, un difractómetro de electrones de alta energía de reflexión (RHEED) para la evaluación de la estructura de la superficie depositada, o un espectrómetro Auger de electrones para determinar la composición y pureza de las superficies.

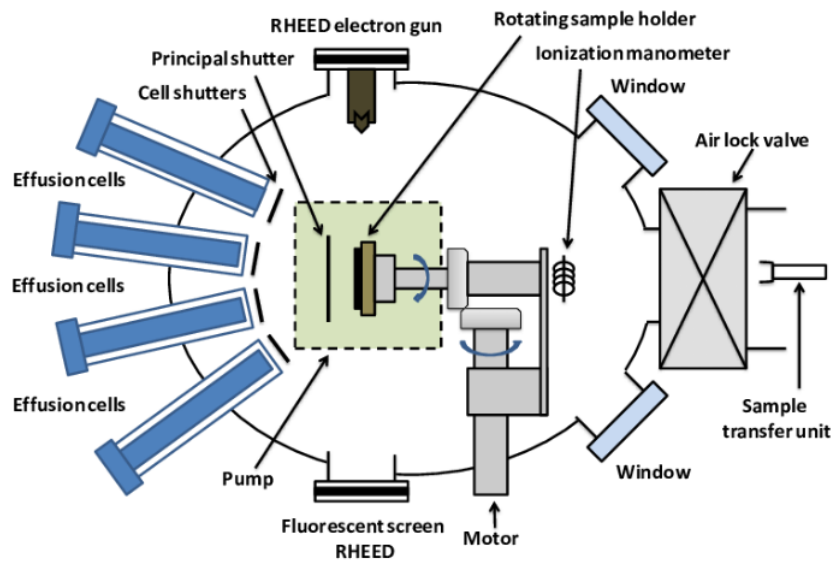


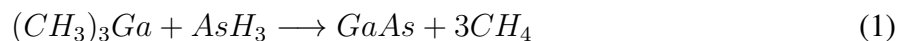
Figura 4: Esquema del montaje experimental de un dispositivo de deposición epitaxial por haces moleculares (Puebla Nunez, 2013).

Un tipo de semiconductores comunmente sintetizados mediante esta técnica son los formados por un elemento del grupo III y uno del grupo V, por lo que describiremos brevemente el proceso de síntesis para este caso, siendo equivalente para otros semiconductores como los de tipo II-VI. El crecimiento se inicia llevando el sustrato a la temperatura adecuada (típicamente entre 500 y 750 °C) con un haz de elementos del grupo V y abriendo el obturador de la fuente que contiene el elemento del grupo III. Los ritmos de crecimiento se encuentran entre los 0.1 y 10.0 $\mu m h^{-1}$, que corresponde a unos flujos de entre 5×10^{13} hasta 5×10^{15} átomos $cm^{-2} s^{-1}$. Las fuentes de materia son normalmente elementos y todos los elementos del grupo III producen haces monoatómicos. Los elementos del grupo V son más complejos, tanto en términos de las especies producidas como de los métodos utilizados para producirlas.

Finalmente, cabe remarcar que esta técnica está diseñada para asegurar el crecimiento de capas de alta calidad, por lo que a parte de realizarse en ultra alto vacío se debe preparar previamente el sustrato. Este debe tener una superficie libre de defectos cristalográficos y esta debe estar limpia a escala atómica. Estas condiciones normalmente requieren grabados mediante procesos oxidativos que remueven los carbonos y dejan la superficie del sustrato cubierta con un óxido protector volátil, que es posteriormente retirado en el sistema de alto vacío mediante calentamiento con el haz de moléculas de elementos del grupo V.

Epitaxia a Partir de Compuestos Metal-Orgánicos en Fase Vapor (MOCVD, por sus siglas en inglés)

Se denominan MOCVD al conjunto de técnicas de deposición (ya sea de manera epitaxial, amorfa o policristalina) de capas multicomponente utilizando un componente metalorgánico como fuente de uno de los constituyentes (Dapkus, 1982). En este proceso de crecimiento uno o más de los constituyentes de la capa es transportado mediante flujos de gas a la zona de reacción en forma de alquilo metálicos, mientras que el resto de componentes se transportan como hidruros en condiciones de presión de entre 15 y 750 Torr. Las reacciones que se utilizan para sintetizar la mayoría de semiconductores III-V, II-VI y IV-IV tienen la misma estructura que la ecuación de síntesis del GaAs, sustituyendo por el alquilo metálico e hidruro correspondiente en cada caso:



Este proceso de síntesis tan simple y la naturaleza gaseosa de los reactivos convierten a la MOCVD en una tecnología muy útil para la deposición epitaxial. La producción de los componentes deseados ocurre mediante la pirólisis de los compuestos organometálicos y los hidruros, seguido de la recombinación de las especies atómicas y moleculares producidas en o cerca del sustrato calentado. La gran ventaja de la técnica MOCVD es su facilidad de escalado a la producción en masa, debido a su similitud con los procesos de deposición de Si ampliamente sistematizados en la industria y la disponibilidad de reactores comerciales para este tipo de tecnología.

Las fuentes metal-orgánicas y las de hidruros se almacenan en recipientes separados. Los primeros están contenidos en contenedores de acero inoxidable con control de temperatura, para asegurar que las tasas de flujo seleccionado proporcionen una cantidad reproducible de las especies. Por otro lado, los hidruros normalmente están contenidos en cilindros de alta presión.

La composición de la cámara de reacción varía considerablemente si se trata de un reactor vertical o uno horizontal pero en general se compone de contenedores de las fuentes, una cámara de reacción, un colector de mezclas gaseosas y una fuente de calor o de alimentación, figura 5. En el modelo horizontal, el más usado, el receptor normalmente está situado en el reactor con un ángulo de 10° respecto a la horizontal, para permitir una deposición más uniforme de la capa a medida que los reactivos se agotan de la corriente de gas de transporte. La mayor ventaja del diseño horizontal es el flujo uniforme y controlado de gas sobre el receptor. Sin embargo, presenta una desventaja importante y es la posible reacción de los gases calientes con las paredes del crisol en la zona de crecimiento. Para usar los reactivos de manera eficiente las cámaras de reacción deben construirse de forma que se maximice la interacción de los gases con la superficie receptora donde se producirá la lámina.

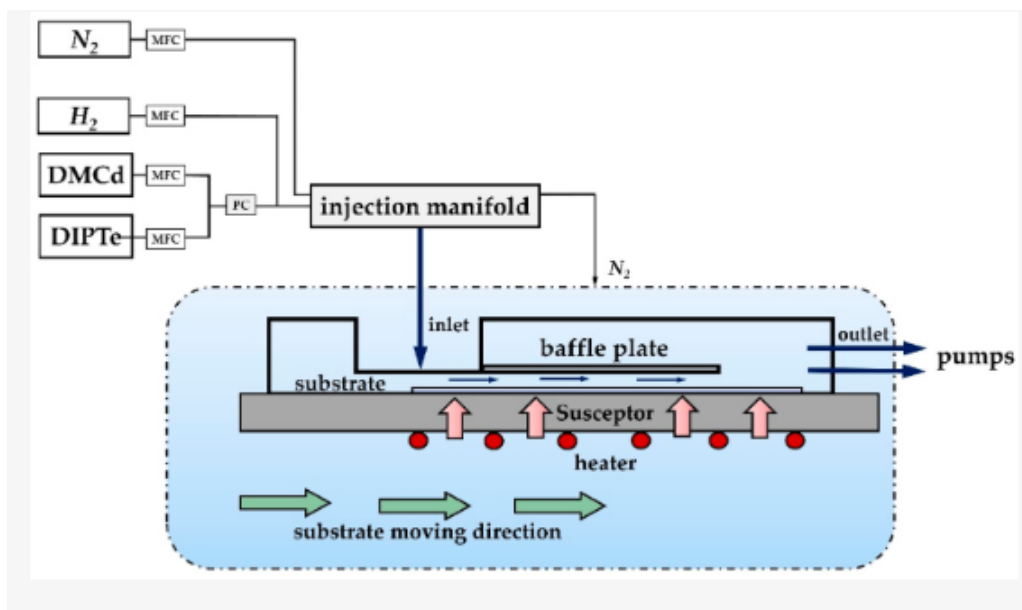


Figura 5: Esquema del montaje experimental de un dispositivo de MOCVD (Zhou, Wu, Yang y Huang, 2020).

El recolector de mezclas gaseosas típicamente es automático y está formado por tubos de acero inoxidable, fuelles de acero inoxidable controlados neumáticamente, válvulas selladas, y controladores electrónicos de flujo de masas. La arquitectura del recolector y la disposición de los distintos elementos varía según las aplicaciones deseadas. El colector tiene dos conductos separados, uno

para la recolección de los hidruros y otro para los compuestos metal-orgánicos. Las fuentes y los colectores disponen de un sistema de ventilación, permitiendo así el equilibrio completo del flujo del gas, antes de la inyección en el reactor de crecimiento. Normalmente se incluyen sistemas de vacío integrales para permitir la verificación de fugas en varias secciones del reactor. Uno de los dispositivos más importantes en la automatización del proceso se encuentra en el recolector y se trata de un microprocesador central que permite controlar las tasas de flujo y la secuencia de apertura y cierre de las válvulas.

3.1.2. Otras técnicas de crecimiento de películas delgadas

Aparte de las técnicas de crecimiento epitaxial, existen otras técnicas mucho más económicas de crecimiento de películas delgadas que suelen dar, sin embargo, capas más inhomogéneas por lo general. Mencionaremos aquí, como ejemplo de este tipo de técnicas, las técnicas sol-gel.

La técnica sol-gel es un procedimiento de deposición químico utilizado para depositar un revestimiento sólido sobre una superficie. Lo importante del proceso, y lo que le da su nombre, es cómo se consigue la sustancia sólida. Se parte de una solución coloidal, es decir un fluido o coloide, llamada sol. Este sol se desarrolla y evoluciona para formar un gel que posee una parte líquida y otra sólida. Por último, al secar la lámina depositada, la fase líquida del gel se evapora, resultando en el material deseado.

La aplicación de la solución al sustrato se puede realizar por varios métodos: recubrimiento por centrifugación o por inmersión del sustrato. Este procedimiento permite cubrir superficies con geometrías muy complejas y diferentes, debido a la gran adaptabilidad que presentan los fluidos a las superficies, como es el caso de las disoluciones utilizadas, además de ser un método económico y de gran sencillez técnica. Sin embargo, la técnica presenta una gran limitación y es que las capas sintetizadas presentan gran cantidad de inhomogeneidades que comprometen su calidad.

Inmersión del Sustrato (Dip Coating)

En esta técnica el sustrato se sumerge a velocidad constante en un recipiente que contiene la solución a depositar (Klein, 1993). El avance del sustrato dentro de la solución da lugar a la formación de un menisco en la superficie de contacto entre el sustrato y la solución. Cuando el sustrato está completamente sumergido, el menisco forma una película continua sobre el sustrato. Finalmente se extrae el sustrato del recipiente también a una velocidad constante con la capa ya formada, figura 6. Mientras ocurre todo ese proceso, simultáneamente se produce evaporación y drenaje de la capa líquida, lo cual confiere al borde de la lámina depositada una forma biselada que termina en una línea de secado bien definida (Brinker, Clark, y Ulrich, 1988). En esta técnica las propiedades de la solución permiten controlar la deposición de la lámina, figura 6.

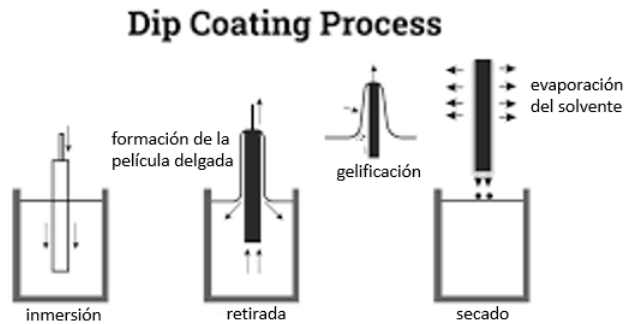


Figura 6: Esquema del proceso de fabricación de láminas delgadas mediante la técnica de inmersión del sustrato (Klein, 1993).

Recubrimiento por Centrifugación (Spin-Coating)

Esta técnica se diferencia del recubrimiento por inmersión del sustrato en el procedimiento por el que se deposita la solución en el sustrato (Klein, 1993). En el recubrimiento por centrifugación el sustrato rota a una velocidad angular típica de 200 revoluciones por minuto mientras la solución se vierte en su centro (Bornside, Macosko, y Scriven, 1989). El recubrimiento por centrifugación se divide en cuatro fases: deposición, *spin-up*, *spin-off* y evaporación. En la fase de deposición se vierte un exceso de líquido que fluye radialmente hacia fuera debido a una fuerza centrífuga en la fase conocida como *spin-up*. Posteriormente en la fase *spin-off* el exceso de líquido fluye hasta el perímetro, abandonando la superficie y dejando un rastro de pequeñas gotas. Finalmente empieza el proceso de evaporación, que es el mecanismo que más contribuye al adelgazamiento de la película, figura 7.

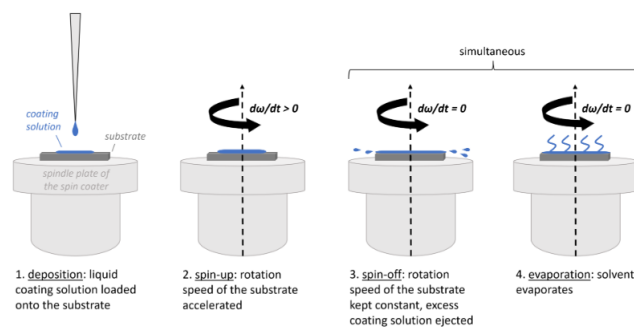


Figura 7: Esquema del proceso de fabricación de láminas delgadas mediante la técnica de spin-coating (K.Das, 2022).

Una ventaja de la técnica de recubrimiento por centrifugación es que la capa de líquido que se forma sobre el sustrato tiende a volverse uniforme en grosor durante la fase de *spin-off*, y una vez uniformada esa distribución se mantiene constante (Brinker y cols., 1988). Esto ocurre por el equilibrio entre las dos fuerzas principales que intervienen en el proceso: la fuerza centrífuga, que actúa radialmente hacia afuera, y la viscosidad, que actúa radialmente hacia adentro. Se ha visto incluso que las películas con un grosor inicial no uniforme tienden a uniformarse si la fase de *spin-off* se mantiene el tiempo suficiente.

Las capas depositadas mediante este proceso presentan un espesor crítico h_c por debajo del cual no se producen roturas debido a las tensiones entre sustrato y capa depositada. Este espesor de lámina se encuentra en un rango de valores $h_c = 0,5 - 1 \mu m$. Por ello, una limitación de esta técnica es la fabricación de capas de espesores superiores a $1 \mu m$.

3.2. Muestras analizadas en este trabajo

3.2.1. Películas de InGaP crecidas sobre GaAs mediante MOCVD

El InGaP crecido sobre GaAs tiene gran importancia en aplicaciones tecnológicas como las células fotovoltaicas multiunión que consisten en múltiples uniones p-n sucesivas de diferentes semiconductores. En el caso de las células multiunión InGaP/GaAs, estas cubren un rango del espectro de absorción desde el rojo hasta el infrarrojo cercano.

Sin embargo el InGaP crecido sobre GaAs presenta dos grandes problemas. Estos inconvenientes son el control de la composición y la existencia de una fase estable tipo CuPt. En (Attolini y cols., 2002) se vio que $In_{1-x}Ga_xP$ presenta un buen acople con la red de GaAs para una concentración de $x = 0.56$ a temperatura ambiente. Desviaciones pequeñas de esta concentración inducen grandes distorsiones en la red (Scardova y cols., 2003). Además se ha visto que la aparición de la fase tipo CuPt tiene consecuencias negativas en las propiedades ópticas y eléctricas del material, tales como la contracción del ancho de banda hasta un valor de 150 meV (reduciendo la emisión de energía), la reducción de la vida media de los portadores minoritarios y la aparición de inhomogeneidades que afectan negativamente al rendimiento de los dispositivos.

En este trabajo hemos analizado una muestra de InGaP crecido sobre GaAs mediante la técnica MOCVD, (suministrado por el IMEM Institute, Parma, Italia), donde hemos observado variaciones importantes en el contenido de $[Ga]/[In]$. De hecho, la observación óptica de la muestra, como se verá en la parte de resultados, muestra la formación de estructuras tridimensionales, que indican un crecimiento inhomogéneo de la capa.

3.2.2. Películas de GaAs crecidas sobre Si mediante MBE y MOCVD por crecimiento lateral "conformal"

Los semiconductores de la familia III-V como el GaAs tienen portadores libres con masas efectivas menores que en los semiconductores tradicionalmente utilizados como el Si, permitiendo conseguir movilidades mayores de los portadores (Gonzalez Diez, 1991). Otras ventajas respecto al Si es la de poseer un gap directo lo que los hace mucho más eficientes en la emisión de luz. A pesar de las ventajas que presenta el GaAs frente al Si su alto coste de producción supone un factor muy limitante. Una solución a este problema es depositar epitaxialmente capas de GaAs de alta calidad sobre sustratos de Si, combinando las propiedades ópticas y eléctricas del GaAs con las ventajas tecnológicas del Si. Esta alternativa permite conseguir grandes superficies de semiconductor reduciendo los gastos.

Sin embargo, las capas de GaAs crecidas directamente sobre sustrato de Si presentan una gran cantidad de defectos, en torno a 10^7 dislocaciones por cm^2 (Ardila, Martínez, y cols., 2002). Esto es debido al gran desajuste entre los parámetros de red de ambos compuestos, del orden del 4 %, y la diferencia del 56 % entre sus coeficientes de dilatación térmica (Ardila, Martínez, y cols., 2002). Además, otro factor que favorece la aparición de defectos es el hecho de crecer un semiconductor polar sobre otro que no lo es.

Una solución a este problema es utilizar la técnica de crecimiento lateral "conformal". En (Ardila y cols., 2001) se explica como se desarrolla este proceso de crecimiento. El procedimiento comienza creciendo una capa de GaAs en un sustrato de Si mediante el método *MBE*. Esta primera capa se cubre con una segunda capa dieléctrica de Si_3N_4 o de Si policristalino. Posteriormente se realizan aperturas equiespaciadas en la máscara dieléctrica a través de las cuales se subgraban los gérmenes de GaAs de forma selectiva. El grabado da lugar a un patrón de gérmenes de GaAs en disposición de líneas paralelas entre los cuales se forman cavidades de crecimiento. Las capas de GaAs crecidas por el método lateral "conformal" crecen mediante la técnica MOCVD dentro de la cavidad en la dirección $\langle 110 \rangle$. Este crecimiento se genera mediante una alimentación del germen, a través de las aperturas en la capa dieléctrica, con un flujo de GaCl y As_4 , figura 8.

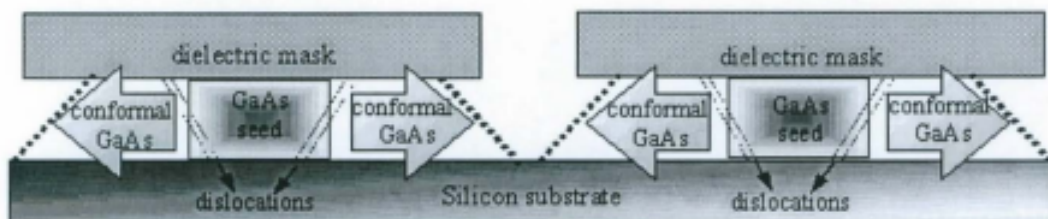


Figura 8: Esquema de crecimiento lateral "conformal" de GaAs en Si (Martínez y cols, 2002).

En (Martínez y cols., 2002) se demostró que la técnica de crecimiento lateral "conformal" da

como resultado capas de GaAs/Si con densidades de defectos menores de 10^5 por cm^2 . Reducir en dos órdenes de magnitud la densidad superficial de defectos, como se consigue con este método, aumenta considerablemente el rendimiento de los dispositivos y su fiabilidad. Además, las capas crecidas mediante este método presentan longitudes superiores a $40 \mu m$ y espesores superiores a $1 \mu m$ lo que las hace adecuadas para su uso en dispositivos optoelectrónicos.

En este trabajo hemos analizado una muestra de GaAs crecida sobre Si por el método lateral "conformal", comprobando la mejora de su calidad respecto al GaAs crecido directamente sobre Si.

3.2.3. Películas de TiZnVO crecidas mediante sol-gel

El ZnO es un semiconductor caracterizado por un gap ancho (3.2-3.3 eV), una alta transmisión en el espectro del visible, por presentar conductividad intrínseca de tipo n y tener excelentes propiedades de fotoluminiscencia (Yuste y cols., 2019). Además, todas estas características pueden ser modificadas mediante la introducción de impurezas en la estructura, habitualmente metales, que aumentan la concentración de portadores pero manteniendo una alta transparencia en el rango del visible.

Las aleaciones con elementos metálicos como el Ti y el V que poseen dos electrones libres por átomo se utilizan para mejorar la conductividad del ZnO modificando su fotorespuesta. Concentraciones de titanio inferiores al 0.9 % dan lugar a un aumento considerable de la cristalinidad en muestras de TiZnO (Yuste y cols., 2019). El trabajo citado también muestra que, porcentajes mayores de Ti aumentan progresivamente el carácter amorfo de la estructura siendo completamente amorfa para contenidos de Ti mayores al 18 %. Los análisis obtenidos mediante espectrometría de absorción en el trabajo mencionado indican que las muestras con mayor contenido de Ti llegan a pasar del gap de 3.2 eV que presenta el ZnO a un gap de 3.6 eV. Por otro lado los análisis de PL les llevaron a la conclusión de que para concentraciones de Ti menores al 0.9 % la intensidad de las bandas azul (380 nm) y verde (550 nm) aumentan, indicando una mejora de la eficiencia de PL de las muestras.

En este trabajo hemos analizado diferentes capas de TiZnVO analizando el efecto de introducir Ti y V en la estructura del ZnO. También hemos analizado la homogeneidad de las muestras, que al estar depositadas por la técnica sol-gel, no es muy buena. En la figura 9 podemos ver que la composición de nuestra aleación es $Ti_{0,20-x}Zn_{0,8}V_xO$ donde la muestra $x=0$ es una aleación únicamente de Ti y la aleación $x=0.20$ solo contiene V, el resto de aleaciones son casos intermedios que presentan ambos metales, Ti y V.

Concentración Molar				$Ti_{0.2-x}Zn_{0.8}V_xO$			
Zn	Ti	V	x	Compuesto	Zn(g)	Ti(g)	V(g)
0.240	0.060	0	0	$Ti_{0.2}Zn_{0.8}O$	0.56	0.20	0
0.240	0.045	0.015	0.05	$Ti_{0.15}Zn_{0.8}V_{0.05}O$	0.56	0.15	0.04
0.240	0.030	0.030	0.10	$Ti_{0.10}Zn_{0.8}V_{0.10}O$	0.56	0.10	0.08
0.240	0.150	0.045	0.15	$Ti_{0.05}Zn_{0.8}V_{0.15}O$	0.56	0.05	0.12
0.240	0	0.060	0.20	$Zn_{0.8}V_{0.20}O$	0.56	0	0.16
Concentración Molar	Muestra	Compuesto	Cantidad (g)				
0.30	A	ZnO	0.70				

Figura 9: Tabla con las distintas concentraciones de Ti y V de las películas analizadas

4. Espectroscopía Raman / Fotoluminiscencia

4.1. Espectroscopía Raman

4.1.1. Introducción

En este trabajo se ha utilizado como herramienta experimental, entre otras, la espectroscopia Raman, basada en la dispersión Raman. Este es un método de caracterización de materiales ampliamente extendido en Física del Estado Sólido. Esta técnica permite obtener información sobre la composición de los materiales, su orientación cristalina, la presencia de defectos, la existencia de tensiones entre material y sustrato, etc.

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica en la que se hace incidir un haz de luz sobre un material y se analiza la radiación que este dispersa inelásticamente. Cuando la luz interactúa con la materia se pueden dar los procesos de reflexión, absorción o dispersión. La dispersión de la luz por un átomo o molécula se produce normalmente de forma elástica, conservándose la energía entre la radiación incidente y dispersada, dando lugar a la denominada como dispersión Rayleigh. En este fenómeno de interacción luz-materia los fotones dispersados tienen la misma energía y, por lo tanto, la misma frecuencia que los fotones incidentes. Sin embargo, una pequeña fracción de la luz de aproximadamente 1 en 10^7 fotones es dispersada ópticamente a frecuencias diferentes, mayormente inferiores, que la frecuencia de los fotones incidentes. Esta dispersión inelástica de un fotón es la denominada dispersión Raman.

Dentro del fenómeno Raman existen dos contribuciones distintas llamadas Raman Stokes y Raman anti-Stokes. La primera consiste en la excitación de un electrón desde el estado fundamental a un estado excitado y el posterior decaimiento a un nivel excitado menor. En este proceso el fotón dispersado tiene una energía menor que el incidente y por tanto una longitud de onda mayor. La segunda contribución se da cuando un electrón de un nivel excitado se excita a un nivel mayor y posteriormente decae al nivel fundamental. En este caso el fotón dispersado tiene una longitud de onda menor que el incidente. Para un mismo semiconductor el pico anti-Stokes siempre es de una

longitud de onda menor que el pico Stokes, figura 10.

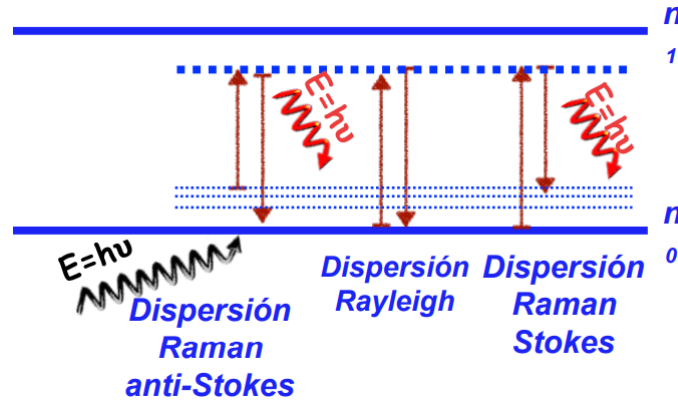


Figura 10: Fenómeno de dispersión Raman (Stokes y anti-Stokes) (Kauffman, 2019).

4.1.2. Teoría semiclásica

Un desarrollo semiclásico del fenómeno nos permite entender con facilidad el problema. Para esta descripción es necesaria una descripción electromagnética. Consideremos un haz de luz incidente cuyo campo eléctrico viene descrito por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{x}\mathbf{k}_i - \omega_i t)} \quad (2)$$

En la ecuación 2 ω_i representa la frecuencia del fotón incidente, \mathbf{k}_i el vector de onda del fotón incidente y \mathbf{E}_i el campo eléctrico generado por el fotón incidente.

La radiación incidente sobre un sólido produce un momento dipolar eléctrico en la nube electrónica del enlace primario dada por:

$$\mathbf{P}(\omega_s) = \chi \mathbf{E}(\omega_i) \quad (3)$$

En la ecuación 3 ω_s representa la frecuencia del fotón dispersado.

La polarizabilidad depende de la susceptibilidad dieléctrica χ y de la frecuencia de la radiación incidente ω_i , donde χ es un tensor de segundo orden. El significado físico de la polarizabilidad es la facilidad que tiene un material de que su nube electrónica se vea modificada ante la acción de un campo eléctrico \mathbf{E} .

Haciendo un desarrollo en serie del tensor susceptibilidad respecto a las coordenadas normales de los átomos de la red cristalina u_{j0} y sustituyéndolo en la ecuación (3) se obtiene la siguiente expresión:

$$\mathbf{P}(\omega_s) = \epsilon_0 \chi^{(0)} \mathbf{E}_i e^{i\omega_i t} + \epsilon_0 \chi^{(1)} u_{j0} \mathbf{E}_i e^{i(\omega_i \pm \omega_p)t} + \epsilon_0 \chi^{(2)} u_{j0}^2 \mathbf{E}_i e^{i(\omega_i \pm 2\omega_p)t} + \dots \quad (4)$$

En la ecuación (4) el primer sumando representa la contribución del término de dispersión *Rayleigh* y el resto de términos representan la dispersión *Stokes* y *anti-Stokes*. $\chi^{(n)}$ representa la derivada n-ésima de la susceptibilidad dieléctrica respecto a las coordenadas normales de posición.

Podemos observar en la ecuación (4) que para que el término Stokes sea no nulo debe existir un cambio de polarizabilidad con la vibración asociada a ese modo.

Los picos Stokes y anti-Stokes serán simétricos respecto a ω_0 pero de intensidades distintas ya que el proceso Stokes interacciona con electrones en el estado fundamental mientras que el proceso anti-Stokes interacciona con electrones en estados vibracionales excitados. La distribución de Boltzman establece que a temperatura ambiente la mayor parte de la población de electrones del sistema se encuentra en el estado fundamental vibracional, por lo que la señal Rman Stokes es mucho más intensa que la anti-Stokes.

La intensidad Raman será proporcional a la sección eficaz diferencial Raman $d\sigma$, que puede ser calculada para los dos tipos de dispersión Raman a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_S = V \omega_S^4 |\mathbf{e}_i R \mathbf{e}_s|^2 (n+1) \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{AS} = V \omega_{AS}^4 |\mathbf{e}_i R \mathbf{e}_s|^2 n \quad (6)$$

Siendo V el volumen de interacción del haz de radiación incidente con el sólido, ω_S la frecuencia dispersada de la radiación Stokes, ω_{AS} la frecuencia dispersada de la radiación anti-Stokes, \mathbf{e}_i y \mathbf{e}_s representan los vectores polarización incidente y dispersado, R el tensor Raman y n la cantidad de fotones excitados. Podemos utilizar la siguiente expresión para calcular el tensor Raman:

$$R = \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \quad (7)$$

donde Q_0 representa la coordenada normal en la posición de equilibrio.

La intensidad del proceso Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de la luz incidente y al cuadrado del campo eléctrico:

$$I \propto \sigma I_i \propto V \omega^4 E_i^2 \quad (8)$$

El volumen de interacción V está relacionado con el diámetro del haz láser que incide sobre el sólido. En el caso de utilizar un objetivo óptico para enfocar el láser este diámetro viene dado por:

$$d = \frac{1,22\lambda}{N.A} \quad (9)$$

Donde λ es la longitud de onda del láser y N.A. la apertura numérica del objetivo.

Cabe mencionar, por último, las reglas de selección Raman las cuales están relacionadas con los vectores polarización incidente y dispersada \mathbf{e}_i y \mathbf{e}_s de los que depende la sección eficaz diferencial Raman. Debido al producto de los dos vectores por el tensor Raman, no todas las caras de una misma estructura cristalina dan los mismos modos Raman, por tanto en función de la geometría de la cara sobre la que se incide en un sólido se activarán unos modos de vibración u otros o cambiará su intensidad.

4.1.3. Dispersión Raman de primer orden

En las dispersión Raman se deben cumplir las leyes de conservación de la energía y del momento:

$$\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_p = \hbar\omega_s \quad (10)$$

$$\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} = \mathbf{k}_s \quad (11)$$

En la ecuación (11) \mathbf{k}_i representa el vector de onda del fotón incidente, \mathbf{k}_s el del dispersado y \mathbf{q} el del fonón. El signo + representa la interacción Stokes y el - la anti-Stokes. El parámetro de red de las redes tiene un orden de magnitud de 5 ángstroms normalmente, por lo que el valor \mathbf{q} correspondiente a la primera zona de Brillouin (inversamente proporcional al parámetro de red) es del orden de 10^{-8}cm^{-1} . Considerando que trabajamos en retrodispersión $\mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_s$, que la longitud de onda de estos experimentos Raman suele estar en el rango del visible y que los semiconductores tienen un índice de refracción en torno a 4, el valor máximo para el vector de onda del fonón viene dado por:

$$q_{max} = \frac{4\pi n}{\lambda} \approx 10^{-6} \text{cm}^{-1} \quad (12)$$

Por tanto el valor de q_{max} es dos órdenes menor que el \mathbf{q} de la primera zona de Brillouin, por lo que a efectos prácticos puede considerarse que en la dispersión Raman solo participarán los fotones del centro de zona.

4.1.4. Interpretación de los Espectros

Los espectros Raman nos permiten obtener información sobre los materiales en estudio:

- La disminución de la intensidad puede indicar daños en el material. La ruptura de enlaces del sólido disminuye la polarizabilidad, dando lugar a una bajada de la intensidad Raman. Estos daños en el material se pueden causar durante las medidas, al utilizar una potencia demasiado alta del láser. Para comprobar si realmente se ha dañado la muestra se pueden realizar varias medidas sobre el mismo punto: si las medidas cada vez tienen una señal menor, el material está dañado.
- La intensidad Raman I depende de la frecuencia de excitación de la luz incidente ω_i , al igual que de la densidad de electrones del material, n . Esto nos permite relacionar ambos parámetros y poder determinar concentraciones los compuestos en el material a partir de la intensidad de sus picos característicos.
- El ensanchamiento de las bandas está relacionado con una menor cristalinidad del compuesto. Un mayor desorden en un material produce una relajación de las reglas de selección Raman, permitiendo la participación de fonones fuera del centro de zona.
- Los desplazamientos en frecuencia de los picos característicos de un material permiten estudiar la presencia de tensiones y compresiones internas. Si es una compresión la frecuencia aumenta y si es una tensión la frecuencia disminuye. Las frecuencias a las que vibran los átomos depende de las fuerzas a las que estén sometidos; por tanto, la presencia de tensiones o compresiones en el sólido modifica las fuerzas interatómicas y por tanto la frecuencia a la que vibran los átomos. Por ello mismo, el dopado, presencia de impurezas etc, da lugar también a desplazamientos en los picos Raman.

4.1.5. Estructuras cristalinas y relaciones de dispersión de los compuestos estudiados

El espectro Raman de un material depende de su estructura cristalina. Los materiales analizados en este trabajo han sido Si, GaAs, InGaP y aleaciones de ZnO con Ti y V. Las estructuras cristalinas de estos compuestos son cúbica monoatómica de tipo diamante para el Si, de tipo zinc-blenda para el GaAs y de tipo wurtzita (hexagonal) para el ZnO.

En este apartado se muestran las relaciones de dispersión de las muestras analizadas donde podemos indentificar las vibraciones atómicas de las distintas estructuras cristalinas. En la relación de dispersión podemos observar tanto los fonones acústicos como los ópticos. Si la vibración de los átomos es paralela a la dirección de propagación de la onda a sus correspondientes fonones se les denomina acústicos y por el contrario si la vibración es perpendicular a la velocidad de propagación se les denomina ópticos. En tres dimensiones existen 3 modos acústicos y $3N-3$ ópticos, siendo N el número de átomos por celda.

Si

La figura 11 muestra la relación de dispersión del Si. Como podemos observar, en el centro de zona los modos LO y TO están degenerados (por el hecho de ser un material no polar), de forma que en el espectro Raman de primer orden debe aparecer un único pico, situado a 521 cm^{-1} .

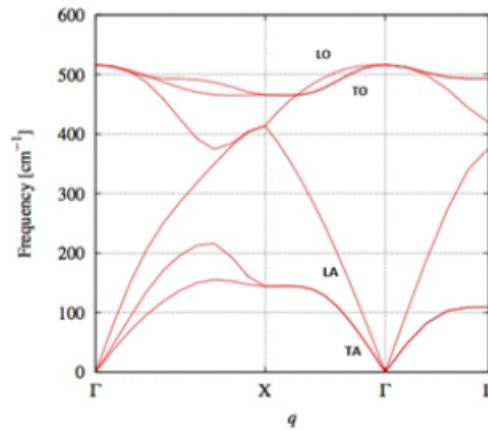


Figura 11: Relación de dispersión del Si (Madelunf, Rossler, Schulz y cols, 2002).

GaAs

En la relación de dispersión del GaAs, figura 12, se puede observar que presenta dos modos activos Raman, uno TO (268 cm^{-1}) y otro LO (292 cm^{-1}). Estos modos están no degenerados en el centro de zona por ser un semiconductor con estructura polar.

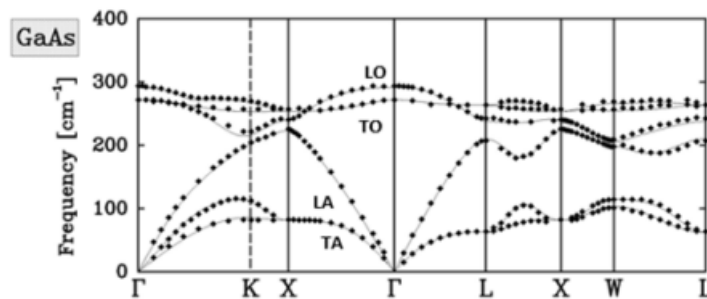


Figura 12: Relación de dispersión del GaAs (Baroni, De Gironcoli, Dal Corso y Giannozzi, 2001).

Al ser el GaAs es un semiconductor polar y sus modos no estar degenerados, para una muestra de GaAs dopada se podrán observar los modos L_+ y L_- debidos a las oscilaciones del plasma (nube electrónica) inducidas por la radiación incidente. La figura 13 muestra la comparativa entre

el espectro Raman de una muestra de GaAs débilmente dopada y una muestra de GaAs fuertemente dopada (en ambos casos tipo n). Para la muestra fuertemente dopada puede observarse el modo L_+ como una banda entre 400 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , mientras que el modo L_- debe estar apareciendo superpuesto al modo TO. En el espectro se observan en concreto dos picos que se corresponden con los modos TO y L_- solapados, y LO. La aparición de los modos TO y LO del GaAs se debe a la zona de vaciamiento de carga de la superficie de la muestra analizada. Se ha multiplicado por x3 el espectro de la muestra dopada para un a mejor visualización del mismo.

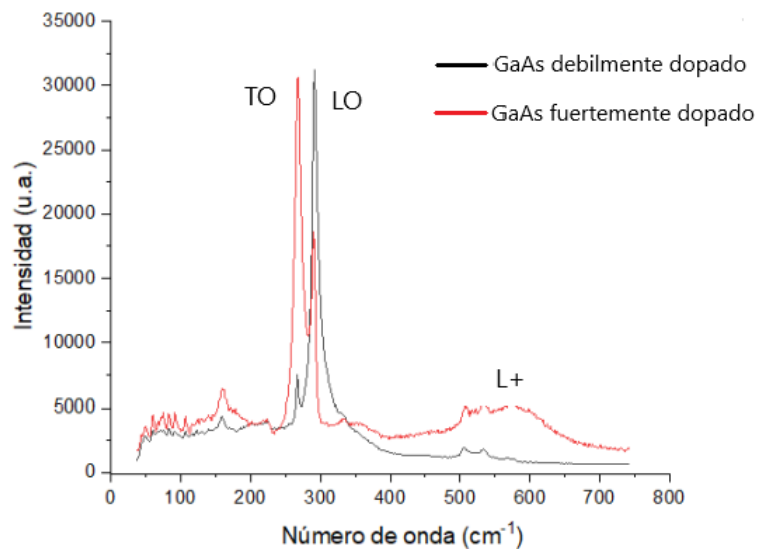


Figura 13: Espectro Raman de GaAs sin dopar y dopado; láser 532 nm (5,7 mW), obj. 100x, red 2400 1/mm

En la figura 14 se compara el espectro del GaAs en el plano (111) y en el (001) obtenidos con $\lambda = 532\text{ nm}$, red 2400 1/mm. Se ha multiplicado el espectro del plano (001) por diez para visualizarlo mejor. En el caso del plano (111), se observa muy intenso el modo LO en 292 cm^{-1} . Sin embargo, se observa también un débil modo TO a 268 cm^{-1} , lo que se debe a la gran apertura numérica del objetivo 100X, lo que significa que en realidad no estamos en una configuración de retrodispersión perfecta. Por su parte, para la superficie (001) observamos ambos modos TO y LO intensos. El modo TO, sí que está permitido según las reglas de selección, pero la aparición del modo LO puede deberse a la superficie rugosa de la cara (001) analizada.

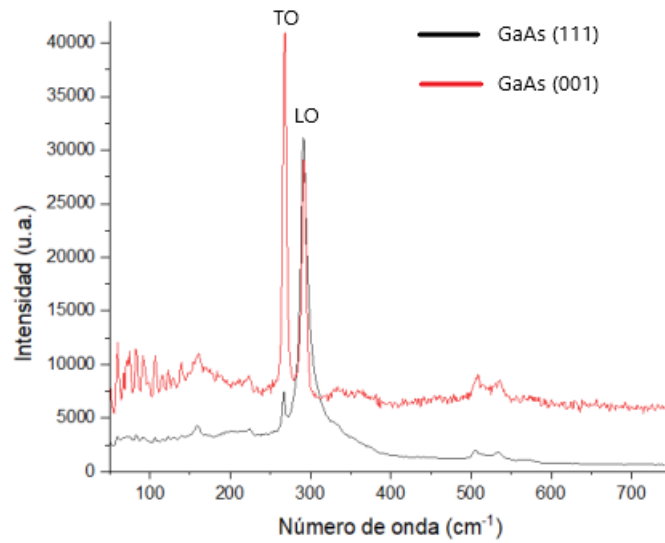
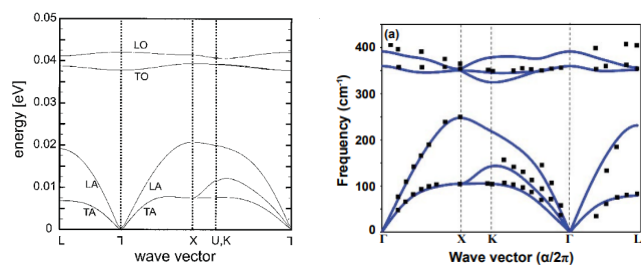


Figura 14: Espectro Raman de GaAs (111) y (001) (Sckine, Uchinokura y Matsuura, 1977).

InGaP

Para el análisis del espectro Raman del InGaP hay que tener en cuenta las relaciones de dispersión del InP y el GaP, figura 15. En el centro de zona el InP las frecuencias de los modos ópticos TO y LO son 298 cm^{-1} y 338 cm^{-1} respectivamente, mientras que el GaP tiene los modos degenerados a una frecuencia de 350 cm^{-1} , por tanto el espectro Raman del InGaP contendrá tres picos, denotados como TO-tipo InP, LO-tipo InP y LO-tipo GaP.



(a) Relación de dispersión del InP (Oladimeji, Malak-GaP (Steele, Puch y Lewis, 2016).
 (b) Relación de dispersion del GaP (Steele, Puch y Lewis, 2016).
 (a) Relación de dispersión del InP (Oladimeji, Malak-GaP (Steele, Puch y Lewis, 2016).
 (b) Relación de dispersion del GaP (Steele, Puch y Lewis, 2016).

Figura 15: Reglas de selección Raman del InP y del GaP

ZnO

Los modos de vibración permitidos del ZnO vienen dados por su relación de dispersión representada en la figura 17. La frecuencia de vibración de cada uno de los modos de vibración permitidos ($A_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $E_2(\text{TO})$, $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$) viene tabulada también en la figura 16.

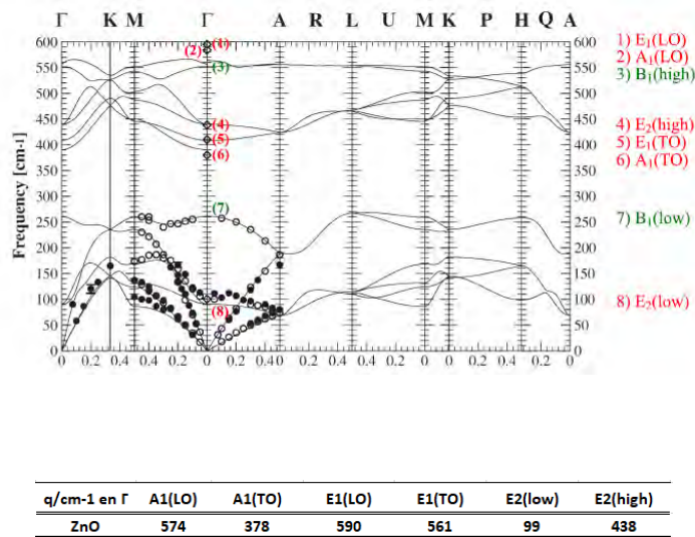


Figura 16: Relación de dispersión del ZnO y frecuencia de los modos Raman permitidos (Schumm, 2008).

4.2. Fotoluminiscencia (PL)

4.2.1. Introducción

Cuando un haz de luz incide sobre un sólido este puede excitar portadores los cuales al desexcitarse pueden emitir radiación de energía menor o igual a la del haz incidente. Esta radiación procedente de los portadores desexcitados es la que se analiza en la técnica espectroscópica de PL. Para que este proceso de interacción radiación materia se produzca, es necesario que los fotones incidentes tengan una energía igual o mayor a la del gap del material, figura 17. La observación de PL en los sólidos indica que un electrón pobló un estado excitado.

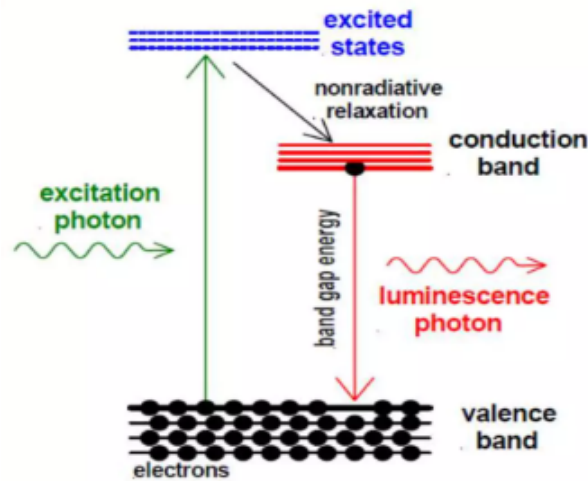


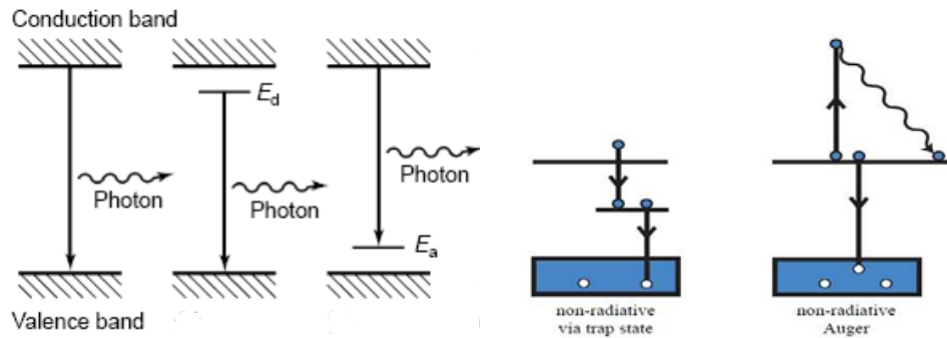
Figura 17: Mecanismo del proceso de PL (Vuong, 2018).

4.2.2. Mecanismos contribuyentes a la PL

La recombinación de portadores no siempre produce la emisión de un fotón, ya que dependerá del tipo de niveles intrabanda que puedan existir en el semiconductor. Los distintos procesos de recombinación se pueden clasificar en radiativos y no radiativos. Los primeros dan lugar a la emisión de fotones mientras que los segundos no, en cuyo caso la pérdida de energía ocurre a través de fonones, figura 18.

Entre los distintos tipos de recombinación radiativa existentes encontramos la recombinación banda-banda y la recombinación por par donador-aceptor (DAP). La recombinación banda-banda es el mecanismo más energético dentro de los mecanismos radiativos, en el cual un electrón del mínimo de la banda de conducción se recombina con un hueco del máximo de la banda de valencia, por lo que ocurre a energías cercanas al gap. Otra posibilidad dentro de las recombinaciones banda-banda es que los portadores que se recombinan ocupen posiciones más energéticas dentro de sus bandas emitiendo un fotón con una energía mayor a la del gap, estos son los denominados hot carriers. El otro tipo de recombinación radiativa es la recombinación DAP, en la que un electrón que se encuentra en un nivel de energía (donador) dentro de la banda prohibida cercano a la banda de conducción se recombina con un hueco que se encuentra en un nivel de energía (aceptor) dentro de la banda prohibida y cercano a la banda de valencia. En este proceso se emite un fotón con una energía equivalente a la diferencia de energías entre el nivel donador y el aceptor, como ambos son niveles que se encuentran dentro de la banda prohibida la energía del fotón emitido es menor que la del gap.

Dentro de la recombinación no radiativa se dan los procesos Auger y las recombinaciones asistidas por trampas electrónicas. La recombinación Auger es un proceso no radiativo donde el exceso de



(a) Mecanismos de recombinación radiativa: (b) Mecanismos de recombinación no radiativa: i) banda-banda ii) par donador-aceptor (E_d , E_a) (Mbule, 2009). iii) recombinación asistida por trampa electrónica iv) recombinación Auger (Hossain, Haque, Sarker y Arshad, 2015).

Figura 18: Mecanismos de recombinación contribuyentes a la fotoluminiscencia: a) mecanismo radiativos ; b) mecanismos no radiativos

energía de la recombinación electrón-hueco se transfiere a huecos o electrones que son excitados a estados de energía más altos dentro de la misma banda en lugar de emitir fotones como en las recombinaciones radiativas. La recombinación asistida por trampas es un proceso que tiene lugar en dos pasos a través de un nivel profundo dentro de la banda prohibida. Primero, un electrón (o un hueco) es atrapado en un nivel profundo dentro de la banda prohibida, este nivel profundo es introducido por un defecto en la red cristalina (dentro de la banda prohibida). A continuación si un hueco (o un electrón) se excita hasta el mismo nivel profundo al que ha sido excita el electrón, antes de que el electrón sea termicamente reemitido a la banda de conducción, ocurre la recombinación asistida por trampa.

4.2.3. Interpretación de los espectros

Los espectros de PL permiten obtener parámetros sobre el material estudiado. Algunos de estos parámetros son:

- Tanto la temperatura como la tensión con el sustrato por diferencias en la red modifican el gap del material. La PL permite determinar el gap del material, por lo que se pueden hacer estudios de cómo este se ve afectado por presencia de tensiones, etc.
- La presencia de defectos en el material introduce niveles de energía en la banda prohibida. La detección de bandas de emisión a energías menores a la del gap permite por tanto determinar la presencia de defectos.
- Esta técnica también puede ser utilizada para el estudio de la concentración en compuestos ternarios. Este estudio se puede realizar analizando cómo se desplaza el pico del gap en

diferentes áreas del material y por tanto analizar las variaciones de la concentración.

- El nivel de dopado de una muestra se puede estudiar comparando su espectro de PL con el de una muestra del mismo material sin dopar. El dopado ensanchará el pico de forma directamente proporcional al dopado y también modificará su posición en el eje de frecuencias.

4.2.4. Bandas de energía de los compuestos estudiados

En la figura 19 podemos observar que el Si es un semiconductor de gap indirecto, ya que la diferencia entre el cuasi-momento asociado al estado de menor energía de la banda de conducción y el cuasi-momento asociado al estado de mayor energía de la banda de valencia es no nula. En un semiconductor indirecto para pasar de la banda de valencia a la de conducción es necesaria la participación de un fonón, para que se conserve el cuasi-momento, a mayores de la de un fotón. Su gap indirecto presenta una energía de 1.14 eV.

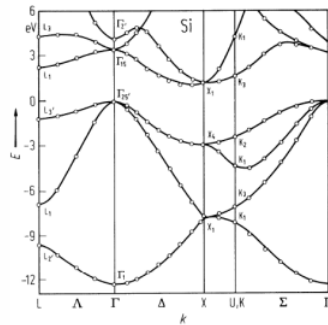


Figura 19: Estructura de bandas del Si

En la figura 20 podemos observar que el ZnO es un semiconductor directo. A diferencia de los semiconductores indirectos, en los directos la diferencia entre el quasimomento del estado de menor energía de la banda de conducción y el cuasi-momento del estado de mayor energía de la banda de valencia es nula. El ancho de banda del ZnO tiene una energía de 3.2 eV.

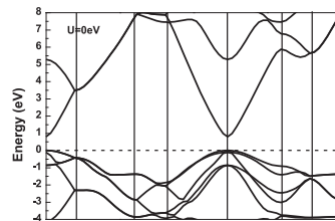


Figura 20: Estructura de bandas del ZnO (Yaakob y cols. 2014).

La figura 21 muestra el diagrama de bandas del GaAs donde se puede observar que se trata de un semiconductor directo con un ancho de banda de 1.42 eV.

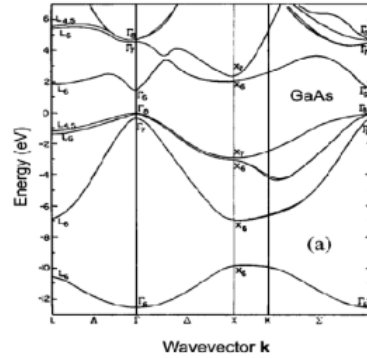


Figura 21: Estructura de bandas del GaAs (Madelung, Rossler, Schulz y cols, 2002).

4.3. Equipo Experimental

Las medidas de espectroscopía Raman/PL se han realizado con un equipo micro-Raman/micro-PL HORIBA Soleil, donde la palabra micro hace referencia a que el equipo usa un microscopio para enfocar la luz en la muestra. Ambas técnicas experimentales se han tomado con un mismo equipo, por lo que realizaremos una descripción general común a ambas, anotando las particularidades para cada una de las técnicas cuando sea necesario. El equipo dispone de diversos láseres con distintas longitudes de onda, diferentes objetivos, redes de difracción, un detector CCD multicanal, una mesa motorizada y un ordenador provisto del software *Labspec* para la toma de los espectros. Este equipo mide en configuración de backscattering, ya que la señal dispersada se recoge con el mismo objetivo, figura 22.

El equipo posee 4 láseres, a longitudes de onda de 325 nm, 532 nm, 638 nm y 785 nm. Las medidas han sido realizadas con dos de ellos, los de longitudes de 325 nm y 532 nm. Es importante mencionar que el laser de 325 nm es un laser externo al equipo. El coeficiente de absorción depende de la longitud de onda de la radiación incidente por lo que disponer de un amplio rango de láseres aporta gran versatilidad al equipo. En concreto, la técnica de PL requiere de una excitación por encima del gap del material. Para la toma de medidas la luz del laser llega al objetivo del microscopio por un sistema de espejos que debe estar correctamente alineado. Este alineamiento es muy sensible y desajustes pequeños pueden afectar notablemente a las medidas. El microscopio cuenta con cuatro objetivos, de aumentos x5, x40 (UV), x50 y x100. El objetivo x5 facilita una primera aproximación a la zona deseada. Las medidas se han tomado posteriormente con el objetivo x100, repitiendo este proceso con cada nueva muestra. El objetivo 100x cuenta con una apertura numérica de 0.95, por lo que el diámetro del laser es aproximadamente de 1 μm . Para las medidas con el laser de 325

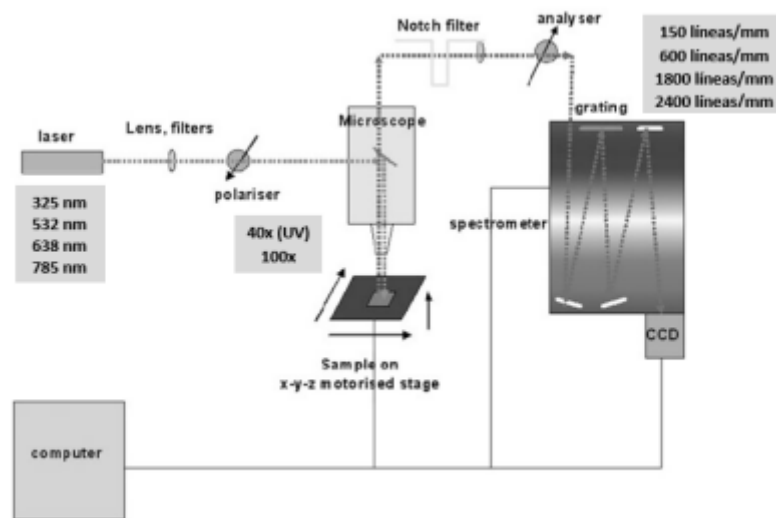


Figura 22: Montaje del equipo microRaman-microPL

nm (ultravioleta) ha sido necesario utilizar un objetivo adaptado a UV. El objetivo utilizado en las medidas de UV posee un aumento de 40x y una apertura numérica de 0.5, por lo que el diámetro del laser es de $0.8 \mu\text{m}$.

El equipo permite variar entre cuatro redes de difracción, que permiten una mayor o menor dispersión de la luz y por tanto la ventana espectral que podemos medir. Dos de ellas son utilizadas para Raman, de 1800 líneas/mm y 2400 líneas/mm y dos redes de 150 líneas/mm y 600 líneas/mm usadas para PL.

La plataforma motorizada permite recorrer las tres coordenadas del espacio de la muestra, con un paso de $0.1 \mu\text{m}$ en cada una de ellas. La movilidad de la plataforma permite realizar medidas en distintos puntos de la muestra, abriendo la posibilidad a la obtención de mapas o perfiles de espectros. Este tipo de medidas permiten estudiar la homogeneidad de la muestra, o analizar diferentes tipos de estructuras en su superficie (nanohilos, guías de onda...)

La señal se recoge con un detector CCD multicanal de Si, que detecta en el rango comprendido entre el ultravioleta y el infrarrojo cercano. La resolución espectral obtenida dependerá de la longitud de onda del láser y de la red utilizada. Cabe señalar que antes de llegar al detector, la señal pasa por un filtro pasabanda que elimina la componente Rayleigh que solapa el espectro Raman.

Para la realización de las medidas se selecciona en primer lugar el láser deseado junto con una red adecuada y se selecciona el rango de frecuencias a medir, red de 2400 líneas/mm en el caso de Raman y 150 líneas/mm para la PL. A continuación el equipo selecciona los filtros que bloquean la señal Rayleigh de manera automática. Una vez configurado para poder medir se debe seleccio-

nar si se desea realizar la medida en modo continuo o en modo medida. En el primer modo las medidas se realizan en una única ventana espectral centrada en la posición del espectrómetro y no se acumulan. El segundo acumula medidas en un rango de frecuencias o longitudes de onda indicado, desplazando el espectrómetro de acuerdo con dicha instrucción. En este último modo se debe fijar siempre el tiempo de medida y el número de acumulaciones. En el caso de la realización de perfiles o mapas, se selecciona además el tamaño de la línea o cuadrícula y el interlineado entre puntos en X e Y. La obtención de mapas de las muestras puede tomar bastante tiempo en el caso de un número elevado de puntos. Para evitar vibraciones y tener oscuridad el equipo se sitúa en una sala aislada y montado sobre una mesa antivibratoria que minimiza las perturbaciones, figura 23.

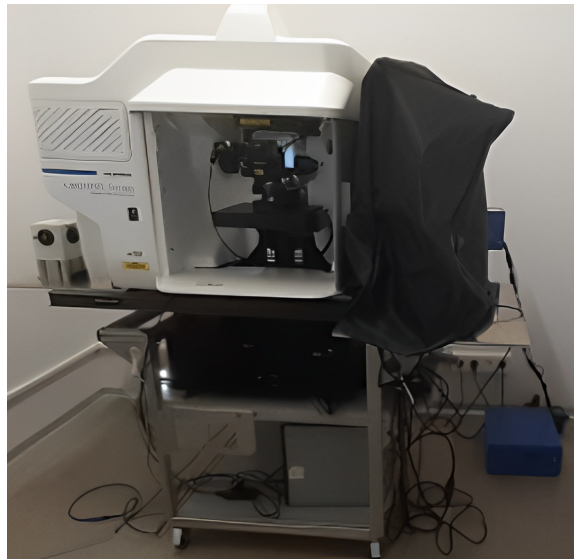


Figura 23: Equipo experimental microRaman-microPL HORIBA Soleil

La obtención de los espectros Raman y su posterior análisis se han realizado con el software LabSpec perteneciente a Horiba-Jobin & Yvon. De estos espectros se pueden analizar los picos Raman de los cuales podemos obtener parámetros como: frecuencia, intensidad y anchura a media altura. La frecuencia de los picos se puede comparar con la bibliografía existente para comprobar de qué material se trata. La anchura a media altura de los picos nos da información sobre la cristalinidad de la muestra, cuanto más estrecho sea el pico, mayor cristalinidad tendrá el material estudiado.

Para asegurar la calidad de las medidas y poder comparar medidas tomadas en distintos días, en los que pueden haber variado las condiciones experimentales, es imprescindible, al inicio de una sesión de medidas, hacer un proceso de autoajuste y autocalibrado del sistema. El proceso de autoajuste se realiza para optimizar el enfoque. Para ello se centra el láser moviendo de forma automática los espejos. El proceso de autocalibrado consiste en hacer un ajuste de la posición espectral. Este ajuste se debe realizar con el objetivo 100X y una muestra de Si. En el proceso se mueven ligeramente

los espejos para ajustar la posición espectral del pico del Si a su valor de referencia. Se utiliza el Si por presentar un pico muy intenso y bien definido, facilitando el proceso. La ventaja del equipo HORIBA Soleil es que todo este proceso está automatizado y es muy sencillo de realizar para todos los láseres, aunque para el láser externo al equipo (325 nm) es necesario comprobar previamente que el camino óptico exterior es adecuado y el láser está entrando bien en el equipo.

4.3.1. Caracterización 2D en Superficies (Mapeo)

En este trabajo nos hemos centrado en la toma de mapas en superficie. Estas medidas consisten en la adquisición de espectros, tanto de Raman como de PL, en una superficie o línea seleccionada mediante la visualización microscópica de la muestra en el software. Se utiliza para estudiar la homogeneidad de las muestras o el estudio de la variación de las propiedades ópticas en superficies que presentan estructuras en relieve (Eaton-Magaña y cols., 2021). La configuración de mapeo supuso una revolución tecnológica de las medidas de Raman/PL a la que se llegó hace unas décadas gracias a la evolución técnica que permitió agilizar enormemente estas medidas y automatizarlas.

Generalmente los mapas Raman/PL se usan para ver la distribución de la intensidad de los picos característicos, asociados a la concentración de un defecto óptico. Con los mapas espectroscópicos, la recolección de datos está automatizada, de tal manera que los datos de toda la superficie pueden ser recogidos y presentados juntos dando una imagen mejor y más completa de los defectos presentes en la superficie, figura 25. El paso de la medida en un punto a la realización de un mapa consiste en tener cientos de espectros recolectados en lugar de uno solo. La ventaja más potente de los mapas es que en muchas ocasiones las medidas en un punto no aportan demasiada información y es realmente la comparación con los espectros de los puntos contiguos lo que permite obtener información útil que permita aceptar o descartar hipótesis sobre el material.

Sin embargo, el cambio de medir en un solo punto o realizar un mapeo no es tan sencillo como podría parecer en un principio. El principal inconveniente de este tipo de medidas es el tiempo de medida, pudiendo llegar a ser bastante largo. Al realizar mapeos en superficies con relieve se enfoca en un punto y se realizan todas las medidas con este enfoque. Si se realizan medidas en superficies que presentan una diferencia de altura considerable entre puntos, la señal de los que quedan alejados del punto de enfoque se puede ver considerablemente reducida. Una solución a este problema es medir con autoenfoco punto a punto, pero con el inconveniente de ralentizar enormemente las medidas. En conclusión, para solucionar este problema es importante realizar algunas medidas de prueba para conocer la muestra y valorar hasta qué punto la disminución de la señal en algunos puntos afecta a la caracterización de la superficie y si el autoenfoco es o no necesario. Los mapas con muchos puntos de medida pueden llegar a suponer un coste muy alto de tiempo de medida, por lo que siempre hay que realizar un balance entre tiempo de medida y calidad del mapa que se requiere en cada caso, figura 24.

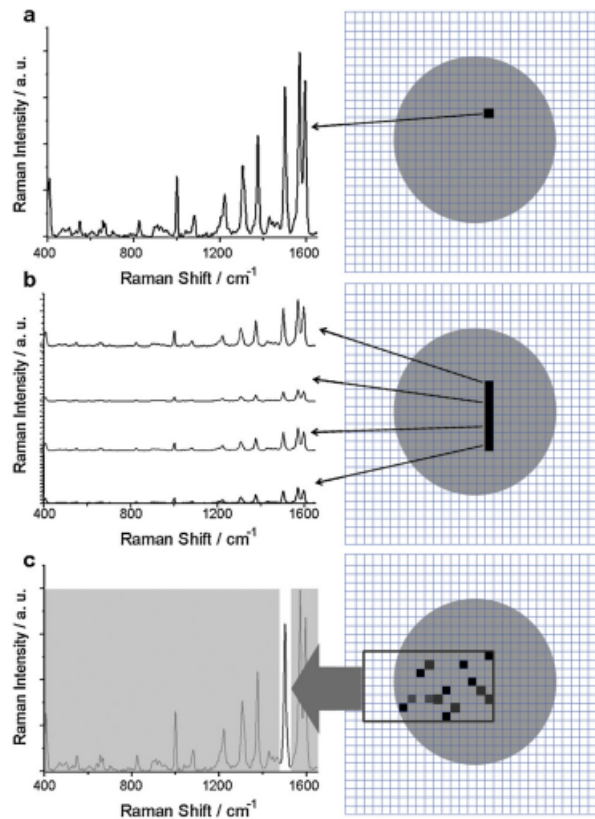


Figura 24: Esquema de la representación de píxeles de un mapa: a)medida puntual. b)medida de una línea. c)medida de un área de la superficie (Gordon y McGoverin).

5. Resultados

En este apartado vamos a mostrar y analizar los resultados de los análisis llevados a cabo en las capas delgadas estudiadas mediante microscopía-Raman/micro-PL, haciendo especial énfasis en los análisis de la homogeneidad de las capas.

5.1. Películas de InGaP crecidas sobre GaAs mediante MOCVD

La figura 25 muestra la imagen de microscopía óptica de la superficie de la capa de InGaP/GaAs analizada, donde el punto verde es la sección del laser incidente sobre la superficie que como puede observarse está bien enfocado. La superficie presenta una gran rugosidad superficial, con la aparición de islas tridimensionales, posiblemente asociadas a defectos de crecimiento que pueden aparecer cuando no se controla bien el proceso de deposición de estas capas epitaxiales. Por lo general, las capas epitaxiales crecidas deberían ser lo más lisas posibles, por lo que la propia

imagen óptica de esta muestra indica importantes defectos de crecimiento.

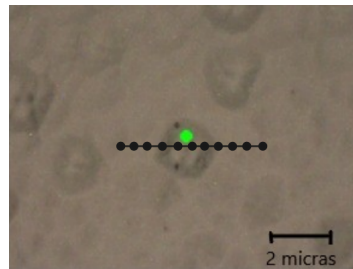


Figura 25: Imagen óptica de la superficie de una capa de InGaP/GaAs

Para analizar la calidad de la capa y, en particular, tratar de comprender este crecimiento defectuoso en forma de islas tridimensionales, se ha tomado una línea de espectros micro-Raman/micro-PL a lo largo de la isla mostrada en el centro de la figura. El mapeo micro-Raman, debido a la menor señal, es más lento (60 s por punto), por lo que sólo se han tomado 11 puntos, en la línea mostrada cruzando la estructura. El mapeo PL es mucho más rápido, debido a la intensa señal de PL, por lo que se ha hecho tomando muchos más puntos en la misma línea (0,01 s por punto), aunque se muestran aquí solo los espectros PL correspondientes a los mismos 11 puntos.

La figura 26 a muestra los espectros PL más interesantes de la línea de 11 puntos tomada. En (Scardova y cols., 2003) se obtiene una relación entre la energía del gap y la concentración de Ga, x , para muestras de $In_{1-x}Ga_xP$:

$$E_g = 1,35 + 0,73x + 0,7x^2 \quad (13)$$

Como puede observarse, fuera de la estructura de la estructura 3D formada, (puntos 1-3, 9-11) la capa presenta una emisión única intensa a 665 nm (aproximadamente 1,86 eV), que según la ecuación 13 se corresponde con un contenido de [Ga], $x = 0.47$. En (Attolini y cols., 2002) se comenta que el ajuste de red adecuado entre el GaAs y el $In_{1-x}Ga_xP$ se da para $x=0.56$, por lo que el valor de $x=0.47$ indica que entre sustrato y película hay tensión que puede dar lugar a defectos, lo que explica la formación de las estructuras en forma de isla que se observa en la superficie de la capa de InGaP. Además cabe señalar que el punto 10 presenta un espectro igual al del resto de puntos fuera de la estructura de la estructura 3D pero con el pico desplazado hacia una longitud de onda de 655 nm (1,89 eV) que, utilizando de nuevo la ecuación 13 obtenemos que contiene un porcentaje de Ga de $x=0,50$. Estas desviaciones del pico de PL nos indican que la distribución de concentraciones relativas de Ga e In no es uniforme a lo largo de la película.

Los puntos correspondientes a los bordes de la isla 3D (puntos 4 y 9) muestran un espectro de PL de menor intensidad (lo que indicaría la formación de defectos cristalinos, y la competición de recombinaciones radiativas y no radiativas), con una emisión desplazada a bajas longitudes de

onda (altas energías), formada por dos bandas a aproximadamente 630 nm (1.96 eV) y 670 nm (1.85 eV). Además, la aparición de un pico más intenso y un hombro de menor intensidad en los espectros de PL en los puntos 4 y 9 indica que en estas zonas el contenido de [Ga]/[P] no está bien definido.

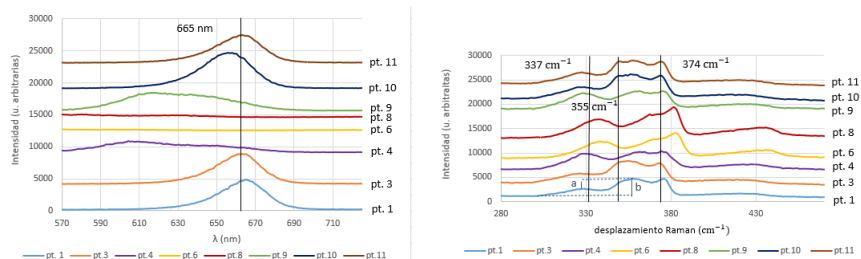
Por último, como puede observarse, los espectros de PL obtenidos en el interior de la isla 3D (puntos 6 y 8) muestran una intensidad prácticamente nula, lo que indica un incremento de los defectos cristalinos, que da lugar a emisiones no radiativas que eliminan completamente la señal de PL.

La figura 26 b muestra los espectros Raman obtenidos, donde pueden observarse picos a 374 cm^{-1} , 355 cm^{-1} y 337 cm^{-1} que se corresponden con los modos LO_1 tipo GaP (380 cm^{-1}), LO_2 tipo InP (360 cm^{-1}) y TO (330 cm^{-1}) del InGaP, respectivamente (Attolini y cols., 2002). Se puede observar una importante variación del espectro correspondiente a los puntos fuera de la estructura 3D respecto a los puntos del interior de la misma, mostrando en general un desplazamiento hacia altos números de onda, que se correspondería con un incremento del contenido de [P].

En (Scardova y cols., 2003) se utiliza una relación entre la frecuencia del modo LO_1 , ω_{LO_1} , y la concentración de Ga, x:

$$\omega_{LO_1} = 346,84 + 76,33x - 18,18x^2 \quad (14)$$

Nuestra muestra presenta una $\omega_{LO_1} = 374 \text{ cm}^{-1}$, fuera de la estructura 3D, que según la ecuación 14 corresponde a un porcentaje de Ga igual a 0.33, dato que difiere del valor de $x=0.47$ obtenido mediante PL. En los puntos 6 y 8 el pico LO_1 aparece desplazado hacia un mayor desplazamiento raman, 385 cm^{-1} . Para este valor de desplazamiento raman la ecuación 14 nos da un valor de concentración de Ga de $x=0.45$.



(a) Espectros PL de la línea sobre la superficie de InGaP (b) Espectros Raman de la línea sobre la superficie de InGaP

Figura 26: Mapeo lineal sobre una muestra de InGaP crecido epitaxialmente sobre GaAs mediante MOCVD

Las medidas de PL y de Raman nos han dado distintos porcentajes de Ga para un mismo punto por

lo que para obtener un resultado cuantitativo sería necesario realizar más medidas. Lo que si que nos han permitido los resultados obtenidos es determinar cualitativamente que la concentración relativa de Ga y de In varía a lo largo de la superficie y que las estructuras en forma de isla de InGaP son zonas de gran cantidad de defectos que indican una mala calidad del crecimiento de la película.

En (Gomyo y cols., 1986) se indica una correlación entre el espectro Raman y el de PL, la energía del gap y el cociente a/b son directamente proporcionales. En el cociente a/b , "b" representa la intensidad del pico LO_2 y "a" la diferencia de intensidad entre el pico LO_2 y el TO. En nuestra muestra el punto 1 tiene una energía de gap de 1.86 eV y un valor de $a/b=1.6$ y el punto 9 un valor del gap de 1.89 eV y un valor de $a/b=6$, confirmando que a mayor valor del cociente a/b , mayor energía del gap.

5.2. Películas de GaAs crecidas sobre Si mediante MBE y MOCVD

La figura 27 muestra la imagen óptica de la superficie de la capa de GaAs/Si estudiada que abarca tanto la capa de GaAs germen como la capa de GaAs crecida lateralmente desde dicho germen, así como la región que corresponde con el sustrato de Si.

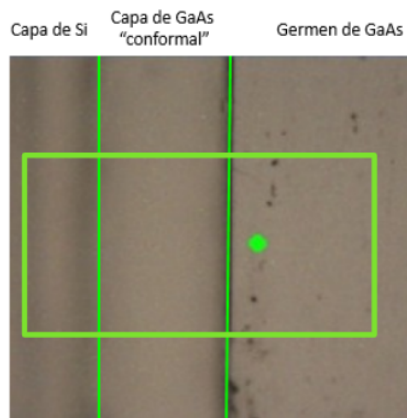
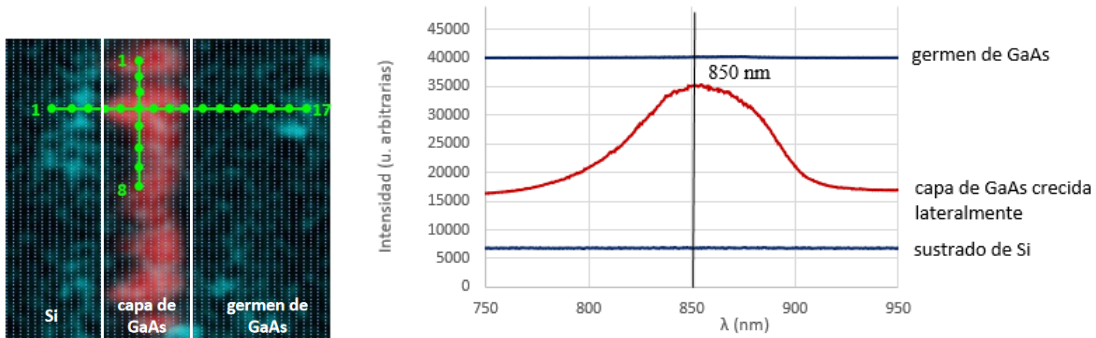


Figura 27: Imagen óptica de la superficie de una capa de GaAs/Si en crecimiento conformal

Debido a la intensidad que presenta la emisión de PL, se ha seleccionado un mapa de PL muy amplio, en una región (X,Y) de $(26,45) \text{ micras}^2$, con un paso de 0,5 micras en X y de 0,2 micras en Y, y un tiempo de adquisición de 0.01 s (tiempo total de adquisición 180 s), figura 28 a. Puede observarse que la emisión de PL en la capa germen es prácticamente nula, mientras que la emisión en la capa "conformal" presenta una intensidad de 10000, lo que demuestra la elevada calidad cristalina de la capa "conformal" frente al germen de GaAs crecido directamente sobre Si. Puede observarse también que la emisión de la capa "conformal" no es uniforme, lo que indica que el

crecimiento de dicha capa no es tampoco homogéneo. En concreto, la anchura de la capa no aparece homogénea. Adicionalmente, se observan franjas oscuras perpendiculares a la capa de forma casi periódica. En (Ardila, Martínez, y cols., 2002) se asocia la modulación a diferentes causas como la acumulación de estados intrabanda en las regiones oscuras, distribución de defectos cristalinos y distribución de tensiones. En la figura 28 b. se representan el pico PL de la zona roja y la ausencia de señal en la zona azul.



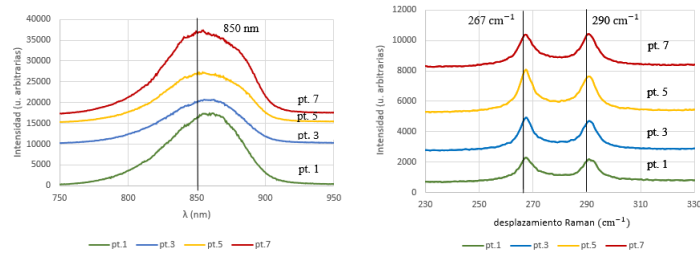
(a) Mapeo PL realizado sobre la zona mostrada en la figura 28

(b) Picos mostrados en el mapeo de PL

Figura 28: Mapeo PL en una muestra de GaAs crecida sobre Si mediante MBE y MOCVD. Mapeo realizado mediante dos líneas: una vertical y otra horizontal

En la figura 29 a se muestran cuatro espectros PL a lo largo de la línea vertical mostrada en la figura 29. Estos cuatro espectros son muy similares entre ellos, lo que indica uniformidad a lo largo de la dirección longitudinal de la película de GaAs crecida de forma lateral. El espectro en los cuatro puntos tiene un pico en 850 nm y es muy asimétrico hacia la zona de bajas longitudes de onda (altas energías), lo que se corresponde con una capa de GaAs no dopada.

En la figura 29 b se muestran cuatro espectros Raman a lo largo de la línea vertical mostrada en la figura 29. Estos cuatro espectros son muy similares entre ellos, lo que indica uniformidad a lo largo de la dirección longitudinal de la película de GaAs crecida de forma lateral. Los cuatro espectros tienen el modo LO (290 cm^{-1}) y el modo TO (267 cm^{-1}) de intensidades muy parecidas lo que indica una ruptura de las reglas de selección debida normalmente a defectos o desorden de la estructura cristalina.



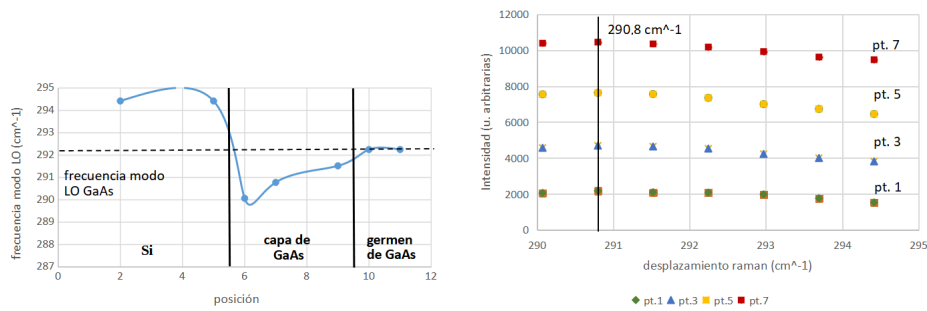
(a) Espectros PL a lo largo de la línea vertical mostrada en la figura 29 (b) Espectros Raman a lo largo de la línea vertical mostrada en la figura 29

Figura 29: Espectros PL y Ramano a lo largo de la línea horizontal mostrada en la figura 29

En (Ardila, Martínez, y cols., 2002) se observó que el modo LO en la capa de GaAs crecida lateralmente aparece desplazado hacia desplazamientos raman menores respecto a la capa GaAs germen. Esto indica que la capa GaAs crecida sobre el germen está sometida a tensiones biaxiales. En la figura 31 a. se muestran las frecuencias del modo LO en distintos puntos de una línea que atraviesa perpendicularmente al silicio, la lámina de GaAs y el germen de GaAs. En esta figura se comprueba lo determinado en el artículo de (Ardila, Martínez, y cols., 2002), el pico LO se ve desplazado a frecuencias menores en la capa crecida lateralmente. Cuantitativamente se establece en (Ardila, Martínez, y cols., 2002) que la relación entre la tensión y el desplazamiento del pico LO inducido por las tensiones es $0,391 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, por lo que las tensiones en nuestra muestra tienen valores de: pt 6 (5,12 kbar), pt 7 (3,32 kbar), pt 9 (1,25 kbar). Se puede apreciar que las tensiones son mayores en los puntos de la capa más alejados del germen. En la figura 30 b. se muestran los picos LO en distintos puntos de una línea que atraviesa longitudinalmente la capa de GaAs, se puede observar que el pico no se ve desplazado a lo largo de la línea por lo que no existen tensiones en la dirección longitudinal.

La figura 31 a muestra los espectros de PL cruzando la capa “conformal” desde la región del sustrato de Si hasta la capa germen. Además de la diferencia de intensidad entre la emisión de PL de la capa “conformal” respecto a la capa germen, se observa también que en la capa germen el espectro de PL tiene su máximo a 850 nm y es muy asimétrico hacia la zona de bajas longitudes de onda (altas energías), lo que se corresponde con una capa de GaAs no dopada. Por el contrario, la forma del espectro de PL en la capa “conformal” es mucho más simétrica y desplazada hacia bajas longitudes de onda (altas energías), lo que se corresponde con una capa de GaAs dopada tipo n. (No tenemos datos suficientes para saber si dicho dopado ha sido intencionado o no).

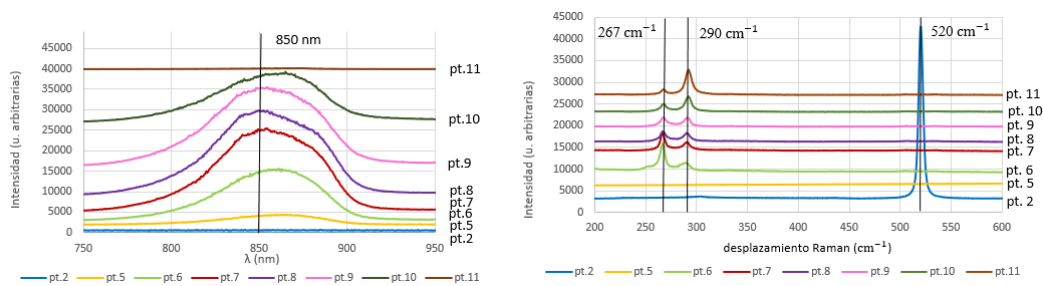
La figura 31 b muestra los espectros Raman en esta línea que atraviesa la capa “conformal”. Puede observarse, en los primeros puntos del barrido (punto 1-4), el espectro Raman del Si a aproximadamente 520 cm^{-1} , y una muy débil señal del GaAs. El espectro Raman correspondiente a la capa germen (puntos 11-15) muestra un intenso modo LO a 290 cm^{-1} , y un débil modo TO a 267



(a) Frecuencia del pico LO en distintos puntos de una línea que atraviesa perpendicularmente el Si, la capa de GaAs y el germen de GaAs (b) Frecuencia del pico LO en distintos puntos de una línea a lo largo de la capa GaAs

Figura 30: Mapeo lineal en la dirección vertical sobre una muestra de GaAs crecido epitaxialmente sobre Si mediante MBE

cm^{-1} , lo que se corresponde con la muestra de GaAs no dopada. Por el contrario, los espectros Raman de la capa “conformal” (puntos 5-10) presentan el mismo modo TO pero mucho más intenso, prohibido por las reglas de selección Raman lo cual puede estar relacionado con desórdenes de la red cristalina o desorientaciones en el cristal. Finalmente se determinó que la activación del pico intenso TO se debía a la rugosidad de la superficie.



(a) Espectros de PL a lo largo de la línea horizontal mostrada en la figura 29 (b) Espectros Raman a lo largo de la línea horizontal mostrada en la figura 29

Figura 31: Espectros PL y Raman a lo largo de la línea mostrada en la figura 29

5.3. Películas de TiZnVO crecidas mediante sol-gel

En este caso se han estudiado un conjunto de muestras $Ti_{0,2-x}Zn_{0,8}VO_x$ con contenidos de Ti y V variables, pasando de una muestra con un contenido del 20 % de Ti y nulo de V ($Ti_{0,2}Zn_{0,8}O$) a una muestra con un contenido del 20 % de V y nulo de Ti ($Zn_{0,8}OV_{0,2}$) depositadas en este

caso sobre una lámina de vidrio mediante la técnica de crecimiento sol-gel. Se cuenta también con una muestra de ZnO depositada por el mismo método como referencia. La figura 32 muestra la imagen óptica de una de las muestras analizadas ($x = 0.05$), donde se puede apreciar la importante inhomogeneidad de la superficie, que muestra zonas redondeadas de irisaciones diversas, que en principio cabe asociar con espesores variables de las películas delgadas crecidas. Se observan también algunas estructuras en forma de hilos.

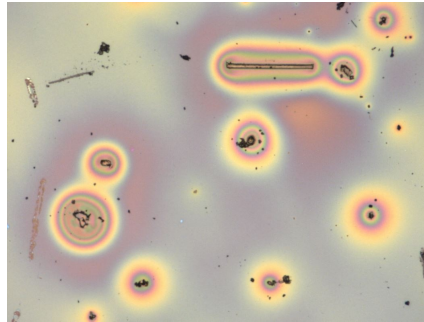


Figura 32: Imagen óptica de las inhomogeneidades de una muestra de TiZnVO

En la figura 33 se muestra la imagen óptica de la zona seleccionada donde se han tomado las medidas.

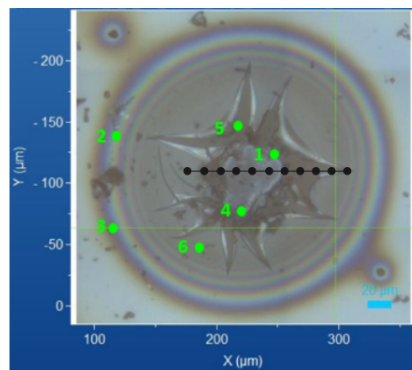


Figura 33: Imagen mediante microscopía óptica de la superficie de TiZnVO donde se ha realizado el mapeo PL

Las medidas de PL en las capas de TiZnVO se han realizado con el laser de 325 nm (3.81 eV) ya que, como se ha comentado anteriormente, para las medidas en PL es necesario excitar el semiconductor con una energía mayor a la del gap del material, que en el caso del ZnO es 3.10 eV. En la figura 35 se muestran los espectros PL en los puntos marcados en la imagen óptica de la figura 34 ($x=0.05$). Las medidas de PL en las capas de TiZnVO se han realizado con el laser de 325 nm (3.81 eV) ya que, como se ha comentado anteriormente, para las medidas en PL es necesario

excitar el semiconductor con una energía mayor a la del gap del material, que en el caso del ZnO es 3.10 eV. En la figura 34 podemos observar que en general los espectros a lo largo del mapeo se dividen en tres tipos: los que presentan un pico intenso en 528 nm y otro menos intenso en 400 nm, los que presentan los picos ya mencionados un poco desplazados y a mayores un tercer pico en 347 nm, y los que no presentan ninguna señal. La presencia de espectros con únicamente dos picos y espectros con un tercer pico adicional muestran que las cocentraciones relativas de Ti y V no son uniformes a lo largo de la muestra. Por otro lado, los puntos donde desaparece la señal PL indica una gran cantidad de emisiones no radiativas introducidas por un aumento en la cantidad de defectos en ese punto.

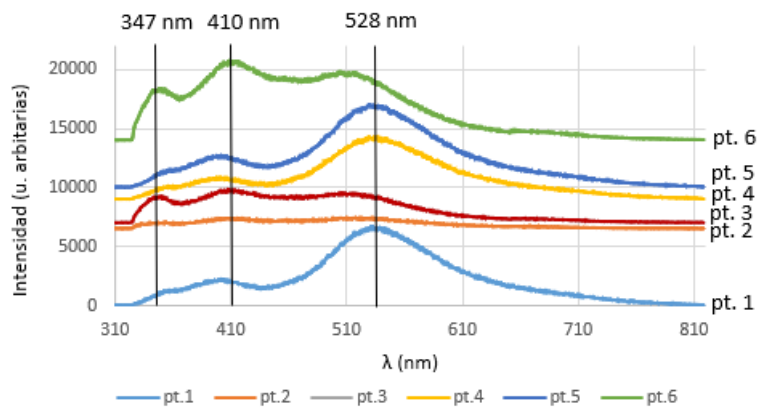
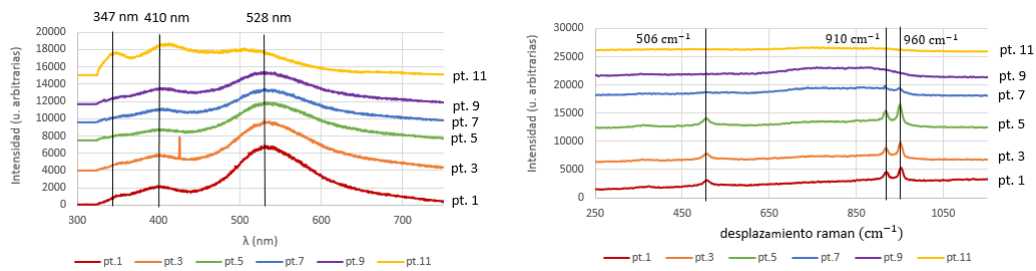


Figura 34: Espectros PL en distintos puntos del mapeo en la zona seleccionada

En la figura 35 a. se muestran los espectros PL tomados a lo largo de una línea sobre la estructura mostrada en la figura 34. Se puede apreciar que los espectros PL son muy uniformes del punto 1 al 10 con un pico intenso en 528 nm y un pico bastante débil en 410 nm, pero que van reduciendo su intensidad a medida que avanzamos por la línea, por lo que se deduce que incrementan la cantidad de niveles no radiativos. Por otro lado el espectro del punto 11 es el único que difiere del resto, con el mismo pico de 528 nm pero menos intenso, el pico 410 nm mucho más intenso y un tercer pico adicional en 347 nm. El punto 11 muestra una discontinuidad respecto al resto de puntos que puede ser debida a un cambio en las concentraciones relativas de Ti y V.

La figura 35 b. muestra los espectros Raman tomados sobre los mismos puntos que los espectros PL de la figura 36 a. Se observa uniformidad de la señal de del punto 1 al 6 con tres picos: 506 cm^{-1} , 902 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , siendo más intensos los dos últimos. Por otro lado del punto 7 al 11 no presentan prácticamente señal indicando una pérdida de cristalinidad. Esta pérdida de cristalinidad medida mediante Raman es coherente con la observación de estructuras vítreas (no cristalinas) que se muestran en los puntos correspondientes en la figura 33.

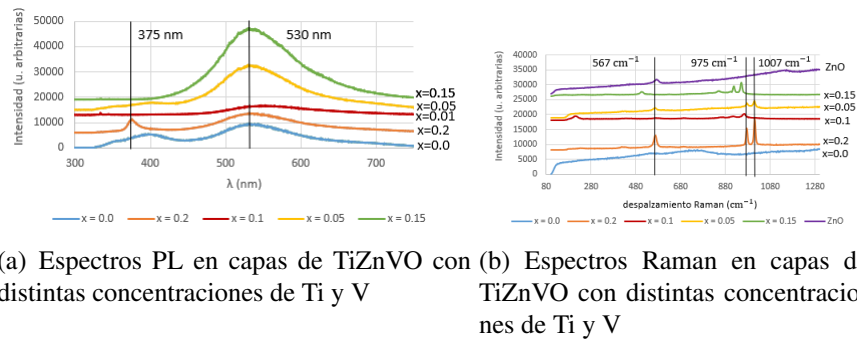


(a) Espectros PL de mapeo en línea para una película de TiZnVO con $x=0.05$ (b) Espectros Raman de mapeo en línea para una película de TiZnVO con $x=0.05$

Figura 35: Comparación de los espectros Raman y PL tomados sobre una línea en una muestra de TiZnVO con $x=0.05$

En la figura 36 a se muestran los espectros de PL tomados en las muestras de estudio con diferentes concentraciones relativas de Ti y V, $Ti_{0,20-x}Zn_{0,8}V_xO$. Se observa que la muestra con $x=0$ (sin V) tiene dos picos poco definidos en 400 nm y 530 nm, mientras que la muestra $x=0.2$ (sin Ti) muestra dos picos en 375 nm y 500 nm, con el primero más definido. En el resto de muestras, que son aleaciones de Ti y V, el pico de 375 nm prácticamente desaparece y el pico de 500 nm se vuelve mucho más intenso. El pico de 375 nm es la transición banda-banda del ZnO y el pico de 500 nm es un pico bien conocido del ZnO asociado generalmente a defectos puntuales (vacantes, defectos intersticiales...)

La figura 36 b muestra los espectros Raman tomados en los mismos puntos que las medidas PL para cada muestra. Las medidas se han realizado con el laser 325 nm (UV) por lo que se observa el espectro resonante del ZnO con el modo LO_1 a una frecuencia de 567cm^{-1} y el modo más débil y ensanchado LO_2 . Se observa que la muestra con $x=0$ (sin V) presenta una gran banda pero ningún pico raman, espectro que corresponde a la capa de vidrio del sustrato lo que indica muy poco espesor de la película de TiZnVO crecida. Por otro lado en la muestra $x=0.2$ (sin Ti) se observan tres picos raman: 567cm^{-1} , 975cm^{-1} y 1007cm^{-1} , los dos últimos no aparecen en la muestra referencia de ZnO por lo que son los picos característicos del Ti. En el resto de las muestras, aleaciones de Ti y V, se observan los mismos tres picos de la muestra $x=0.2$ pero menos intensos y en algunos casos, desplazados. La obtención de los picos 975cm^{-1} y 1007cm^{-1} como picos característicos del V es un resultado muy importante para poder identificar la concentración de V en una muestra y como varía esta a lo largo de su superficie.



(a) Espectros PL en capas de TiZnVO con distintas concentraciones de Ti y V (b) Espectros Raman en capas de TiZnVO con distintas concentraciones de Ti y V

Figura 36: Comparación de los espectros Raman y PL tomados en las capas de estudio de TiZnVO con distintas proporciones relativas de Ti y V.

6. Conclusiones

En este trabajo de fin de grado se ha estudiado la potencialidad de las técnicas de mapeo micro-Raman y micro-PL en la caracterización de la homogeneidad de las propiedades optoelectrónicas en películas semiconductoras. Para ello, primero se ha profundizado en el conocimiento de diferentes técnicas de deposición: MOCVD, MBE y el método sol-gel. También se han estudiado los fundamentos físicos de las técnicas de caracterización micro-Raman y micro-PL donde se ha visto que ambas técnicas usan sondas de luz enfocadas en la muestra a través de un microscopio óptico, con una resolución de hasta 1 μm , lo que resulta de gran utilidad para analizar las propiedades de los materiales a escala micrométrica. Finalmente para comprobar la potencialidad de la técnica de mapeo se ha caracterizado la superficie de tres capas semiconductoras: InGaP/GaAs, GaAs/Si crecida por el método de crecimiento lateral "conformal" y TiZnVO.

Se sabe que para obtener un buen acople entre los parámetros de red a la hora de crecer $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ sobre GaAs el porcentaje de Ga debe ser $x=0.56$. Para tener una buena calidad de estas láminas semiconductoras se utiliza la técnica de MOCVD. Esta técnica de alta calidad es adecuada para este proceso ya que permite controlar las concentraciones de las diferentes especies químicas con precisión. En nuestro estudio se ha visto que a pesar de haber utilizado MOCVD, las películas presentan estructuras de InGaP en forma de isla en las que la concentración de Ga no es la deseada presentando variaciones a lo largo de esta.

Otro de los objetivos era estudiar como resolvía la técnica del crecimiento lateral el problema de crecer GaAs directamente sobre Si. Se han observado algunas rugosidades existentes en la superficie de la capa inducidas por el sustrato y la presencia de tensiones. En conclusión, esta alternativa de crecimiento reduce, pero no elimina todos los defectos que se producen al crecer GaAs sobre Si.

En el estudio de las películas de TiZnVO se han podido observar cambios cualitativos muy notables

en las propiedades optoelectrónicas con la variación de concentración de Ti y V, aunque no se han podido obtener resultados concluyentes sobre como afecta de manera cuantitativa la variación de concentración de Ti y V. No ha sido posible realizar un análisis más en profundidad debido a la falta de tiempo y la escasa bibliografía sobre caracterización de películas de TiZnVO en la que apoyarse.

Los resultados de los análisis Raman y Fotoluminiscencia realizados nos han permitido ver la potencialidad de las técnicas de mapeo en capas delgadas semiconductoras. Este trabajo establece las bases para poder realizar posteriores estudios en los que se lleven a cabo análisis mucho más detallados y sistemáticos de las muestras y de los espectros obtenidos. Además, para terminar de descartar o confirmar algunas hipótesis planteadas en este trabajo sería necesario utilizar técnicas de medida complementarias como Catodoluminiscencia (para obtener información complementaria de los niveles radiativos en el gap de energías prohibidas), o difracción de Rayos X (para obtener información complementaria y detallada de las estructuras cristalinas).

Referencias

- Ardila, A., Martínez, O., Avella, M., Jiménez, J., Gérard, B., Napierala, J., y Gil-Lafon, E. (2001). Self-doping near the seed/layer interface in conformal gaas layers grown on si. *Applied Physics Letters*, 79(9), 1270–1272.
- Ardila, A., Martínez, O., Avella, M., Jiménez, J., Gil-Lafon, E., y Gérard, B. (2002). Optical characterization of gaas/si layers grown by the conformal method (confined lateral epitaxial growth). *Journal of materials research*, 17(6), 1341–1349.
- Ardila, A., Martínez, O., Sanz, L., Avella, M., Jiménez, J., Napierala, J., . . . Gérard, B. (2002). Study of defects in conformal gaas/si layers by optical techniques and photoetching. *Materials Science and Engineering: B*, 91, 70–74.
- Attolini, G., Scardova, S., Germini, F., Pelosi, C., Martínez, O., Sanz, L., . . . Jiménez, J. (2002). Optical and structural characterization of lp movpe grown lattice matched ingap/gaas heterostructures. *Materials Science and Engineering: B*, 91, 123–127.
- Baiju, A., y Yarema, M. (2022). Status and challenges of multi-junction solar cell technology. *Frontiers in Energy Research*, 10, 971918.
- Bornside, D., Macosko, C., y Scriven, L. (1989). Spin coating: One-dimensional model. *Journal of Applied Physics*, 66(11), 5185–5193.
- Brinker, C. J., Clark, D. E., y Ulrich, D. R. (1988). Better ceramics through chemistry iii. En *Mrs symposium proceedings* (Vol. 121).
- Dapkus, P. D. (1982). Metalorganic chemical vapor deposition. *Annual Review of Materials Science*, 12(1), 243–269.
- Decoster, D., y Harari, J. (2013). *Optoelectronic sensors*. John Wiley & Sons.
- Eaton-Magaña, S., Breeding, C. M., Palke, A. C., Homkrajac, A., Sun, Z., y McElhenny, G. (2021). Raman and photoluminescence mapping of gem materials. *Minerals*, 11(2), 177.
- Gomyo, A., Kobayashi, K., Kawata, S., Hino, I., Suzuki, T., y Yuasa, T. (1986). Studies of gaxin1-xp layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy; effects of v/iii ratio and growth temperature. *Journal of Crystal Growth*, 77(1-3), 367–373.
- Gonzalez Diez, M. Y. (1991). Crecimiento y caracterizacion de gaas sobre si por epitaxia de haces moleculares.
- Joyce, B. (1985). Molecular beam epitaxy. *Reports on Progress in Physics*, 48(12), 1637.
- Kasap, S. O. (2003). Optoelectronics. *digital Encyclopedia of Applied Physics*.
- Klein, L. C. (1993). Sol-gel optical materials. *Annual Review of Materials Science*, 23(1), 437–452.
- Martínez, O., Avella, M., Ardila, A., Jiménez, J., Gerad, B., y Lafon, E. (2002). Microcharacterization of conformal gaas on si layers by spatially resolved optical techniques. En *Nanoscale spectroscopy and its applications to semiconductor research* (pp. 74–81). Springer.
- Nakamura, S. (1997). Applications of leds and lds. En *Semiconductors and semimetals* (Vol. 50, pp. 431–457). Elsevier.

- Ropret, P., Miliani, C., Centeno, S. A., Tavzes, Č., y Rosi, F. (2010). Advances in raman mapping of works of art. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11), 1462–1467.
- Saber, N. B., Mezni, A., Alrooqi, A., y Altalhi, T. (2020). A review of ternary nanostructures based noble metal/semiconductor for environmental and renewable energy applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15233–15262.
- Scardova, S., Pelosi, C., Attolini, G., Lo, B., Martinez, O., Martín, E., ... Jiménez, J. (2003). Optical and morphological characteristics of InP MOVPE grown lattice matched GaInP/GaAs heterostructures. *physica status solidi (a)*, 195(1), 50–55.
- Seshan, K. (2012). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew.
- Yuste, M., Escobar-Galindo, R., Benito, N., Palacio, C., Martínez, O., Albella, J. M., y Sánchez, O. (2019). Effect of the incorporation of titanium on the optical properties of ZnO thin films: From doping to mixed oxide formation. *Coatings*, 9(3), 180.